

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE DIPLOME D'INGÉNIEUR DOCTEUR

PAR

Ata-Olah DANECHRAD

PREMIÈRE THÈSE

Action du chlorure de sulfuryle
sur les acides aliphatiques saturés supérieurs

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 24 Octobre 1962 devant la Commission d'examen

M. le Professeur CHAMPETIER	} <i>Président</i>	
MM. les Professeurs WIEMANN		} <i>Examineurs</i>
JULIA		

ÉDITIONS DU
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
15, QUAI ANATOLE-FRANCE — PARIS - VII^e

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE DIPLOME D'INGÉNIEUR DOCTEUR

PAR

Ata-Olah DANECHRAD

PREMIÈRE THÈSE

Action du chlorure de sulfuryle
sur les acides aliphatiques saturés supérieurs

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 24 Octobre 1962 devant la Commission d'examen

M. le Professeur CHAMPETIER	<i>Président</i>
MM. les Professeurs WIEMANN	} <i>Examineurs</i>
JULIA	

ÉDITIONS DU
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
15, QUAI ANATOLE-FRANCE — PARIS - VII^e

PROFESSEURS

Doyen ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	NOIROT	Evolution des êtres organisés
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée	PANNETIER	T Chimie (Orsay)
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	POSSOMPES	T Biologie animale (P.C.B.)
PREVOST	T Chimie organique	PULLMANN	Chimie théorique
WYART	T Minéralogie et Cristallogr.	TEILLAC	T Physique nucléaire et radioactivité
TEISSIER	T Zoologie	TONNELAT	Biol. physico-chimique
MANGENOT	T Biologie végétale (Orsay)	VILLE	T Econométrie
P. AUGER	T Physique quantique et relativité	WILLEMART	Chimie (P.C.B.)
MONNIER	T Physiologie des Fonctions	DODE	T Chimie (Orsay)
PIVETEAU	T Paléontologie	FREYMANN	T Physique (S.P.C.N.)
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	GUINOCHET	T Biol. Vég. (Orsay)
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	ROLLET	T Chimie (P.C.B.)
LAFFITTE	T Chimie Générale	Mlle JOSIEN	T Chimie (P.C.B.)
FAVARD	T Géométrie supérieure	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
COULOMB	T Physique du Globe	ARNOULT	T Electronique (Orsay)
Mlle COUSIN	T Biologie	CHAPELLE	T Physique (Orsay)
CHRETIEN	T Chimie minérale	DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
DRACH	T Zoologie	DENY	T Mathématiques générales (Orsay)
KASTLER	T Physique (E.N.S.)	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
EPHRESSI	T Génétique	LUCAS G.	T Géologie
RIVIERE	T Géologie (Orsay)	ALLARD	T Chimie Physique
GAUTHERET	T Biologie (PCB)	BERTHELOT	T Physique fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
R. LUCAS	T Recherches Physiques	BRICARD	T Météorologie
A. THOMAS	T Biol. cellulaire	Mme ALBE-FESSARD	Psychophysiol.
ARNULF	T Optique appliquée	FRIEDEL	Physique des Solides (Orsay)
M. MORAND	T Physique Enseignement	M. JULIA	Chimie Organ. Structurale
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)	LENDER	Biol. Animale (S.P.C.N.) (Orsay)
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	MAGAT	Physico-chimie des Rayonnements
DANJON	T Astronomie	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
PETIT	T Biologie maritime	MONOD	T Biochimie cellulaire
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	BENOIT	T Physiologie animale (Orsay)
GALLIEN	T Embryologie	DE FOSSEL	T Analyse numérique
EICHHORN	T Biologie végétale (P.C.B.)	CHARLOT	T Chimie analytique
DE CUGNAC	T Biologie végétale (S.P.C.N.)	LEMEZ	T Physiologie B.M.P.V. (Orsay)
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	GUERIN	T Chimie (Orsay)
THELLIER	T Physique du Globe	CHATELET M.	Chimie (P.C.B.)
L'HERITIER	T Biologie Générale (Orsay)	JEAN	Physique (Orsay)
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)	MATTLER	T Physique (Orsay)
PONCIN	T Mécanique générale	BERGERARD	Biol. Anim. (S.P.C.N.) (Orsay)
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres	BERTEIN	Electronique (Orsay)
QUELET	T Chimie organique	BOUSSIÈRES	Chimie des Radioéléments (Orsay)
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	Mme COUTURE	Thermodynamique et Mécanique Physique
CHAMPETIER	T Chimie macromoléc. l.	ELLENBERGER	Géologie appliquée
CUVILLIER	T Micropaléontologie	FRANC	Biologie animale (P.C.B.)
JUNG	T Pétrographie	SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay)
TRILLAT	T Microscopie et diffract. électronique	STOLKOWSKI	Physiologie animale (P.C.B.)
WIEMANN	T Chimie organique et structurale	ACHER	Chimie Biologique (Orsay)
JACQUINOT	T Spectroscopie (Orsay)	BAUDOUIN	Biologie
VASSY	T Physique de l'atmosphère	BEAUMONT	Biologie animale
DESTOUCHES	T Théories physiques	BLAMONT	Géophysique Ionosphère
AMIEL	T Chimie des solides	BOURREAU	Biologie Végétale S.P.C.N. (Orsay)
HOCART	T Minéralogie et Cristallogr.	CURIE D.	Physique (M.G.P.)
J.P. MATHIEU	T Recherches Physiques	DURAND-DELGA	Géologie
COUTEAUX	T Biol. animale (PCB)	FREON	Chimie Organique (Orsay)
MAY	T Zoologie (Orsay)	HELLER	Physiologie végétale
CHOQUET	T Théor. des fonctions et Topologie	TORTRAT	Calcul des Probabilités
FELDMANN	T Biol. végétale (P.C.B.)	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.)
GUINIER	T Physique des solides (Orsay)	MAGNAN	T Physique (P.C.B.)
JOST	T Physiologie comparée	DAUDEL	T Mécanique Ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique Nucléaire
FORTET	T Calcul des Probabilités	Mlle FOURCROY	Biologie Végétale (S.P.C.N.)
SCHWARTZ	T Calc. diff. et Intégr.	Mme CHOQUET-BRUHAT	Mécan. Analytique et méca. céleste.
CHOUARD	T Physiologie végétale	Mlle VEIL	Physiologie Générale
MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.)	LWOFF	T Microbiologie
BRELOT	T Calcul différentiel	SESTRUNCK	T Mécanique physique et Expérimentale
NORMANT	T Synthèse organique générale	LACOMBE	T Métallurgie (Orsay)
BENARD	T Chimie (E.N.S.C.P.)	BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay)
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)	CABANNES	T Mécanique générale
DUGUE	T Statistiques mathém.	LESEUR	T Mathématiques M.P.C. (Orsay)
SOLAIRAC	T Psychophysique	MAZET	T Mécanique générale (Orsay)
ULRICH	T Physiologie végétale (E.N.S.)	CAIRE	T Géographie phys. et Géolog. Dynamique
MARECHAL	T Optique théorique et appliquée	COMOLET	T Mécanique des fluides
KIRRMANN	T Théories chimiques	CORABOEUF	Physiologie animale Orsay
CHADEFAUD	T Botanique	DELLOUE	Physique de l'exosphère
Mlle LE BRETON	T Physiologie	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
SALEM	T Mathématiques générales	HOULLON	Biologie animale PCB
LELONG	T Mathématiques générales	JULIEN J.	Chimie SPCN (Orsay)
DEVILLERS	T Anatomie et Histol. comparées	MALGRANGE	T Technique Math. de la Physique (Orsay)
EHRESMANN	T Topologie algébrique	OLIVIER	Antropologie
FRANÇON	T Physique (S.P.C.N.)	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
CLANGEAUD	T Géogr. physique et Géologie dynamique	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay)
GODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.)	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
PISOT	T Calcul des Probabilités	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
ROCH	T Géologie	SAMUEL	T Mathémat. ENS féminines
SCHATZMANN	T Astrophysique	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
TERMIER	T Paléontologie stratigraphique	THIRY	T Mécanique céleste
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	ABELES	Physique SPCN
LENNUIER	T Physique (P.C.B.)	AMAT	Physique PCB
RIZET	T Génétique (Orsay)	AUBON	Géologie
ROUTHIER	T Géologie appliquée	Mme BENOIT-GUEUTAL	Physique Nucl. et radioactivité
Mme TONNELAT	T Relativité	BOUGIS	Biologie marine (Villefranche/mer)
DIXMIER	T Mathématiques (MPC)	BRUHAT	T Mathématique MPC
SOUCHAY	T Chimie (P.C.B.)	BRUNN	T Géologie historique (Orsay)
AIGRAIN	Chimie minérale	CHABRAL	Physique MGP (Orsay)
BRUSSET	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	DEBEUVELS	T Mathématique Propé (Orsay)
M. LEVY	T Chimie biologique	D'ESPAGNAT	Physique théorique (Orsay)
Mme CHAIX	Biol. vég. (P.C.B.)	FURON	Géologie SPCN
Mme HUREL-PY	T Chimie (S.P.C.N.)	Mme GANS	T Génétique
PIAUX	T Mécanique exper. des Fluides	GENEVES	Biologie végétale PCB
BRUN	T Chimie biologique	GUILBERT	Physique (CUS Orléans)
LEDERER	T Mathématiques (Agrég.)	HUPE	Pétrographie
Mme DUBREIL	T Mathém. (E.N.S.)	HOLLANDE	T Biologie générale
Mme LE LONG	T Géologie (S.P.C.N.)	LIONS	T Analyse numérique
BELLAIR	T Physique (M.P.C.)	MAITTE	Chimie PCB
COTTE	T Chimie (M.P.C.)	MEYER	Physique propédeutique
DUBOIS J.E.	Zoologie (E.N.S.)	NICOLAS	Géologie appliquée
LAMOTTE	T Chimie Minérale (Orsay)	PANUGEL	Physique générale
MICHEL André	T Energétique G ¹²	RAVIER	Pétrographie
OLMER	T Physique	ROSEAU	T Mécanique théor. des Fluides
ROUAULT	T Mécanique appliquée	ROUBINE	Electronique
GAUTHIER	T Chimie Physique	SILBER	T Chimie P.C.B.
BARCHEWITZ	T Physique atomique	UEBERSFELD	T Electronique
BROSSEL	Biologie animale (P.C.B.)	YVON	T Théories Physiques.
BUSER	Biologie végétale (P.C.B.)		
CAMUS	T Physique (Orsay)		
CASTAING	T Minéralogie et cristallographie		
CURIEN	T Physiol. Vég. (Orsay)		
MOYSE			





AVANT-PROPOS

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Lipochimie du C.N.R.S. sous le patronage de M. le Professeur CHAMPETIER à qui j'exprime ma respectueuse reconnaissance.

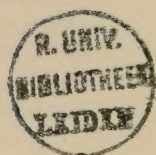
Elle a été réalisée sous la direction de M. C. PAQUOT. C'est pour l'intérêt constant avec lequel il a suivi mon travail, pour ses conseils, ainsi que pour toutes les facilités qu'il m'a apportées pendant mon séjour, que je lui adresse ma profonde gratitude.

Je remercie très vivement M. D. LEFORT dont l'aide m'a été précieuse, et M. R. PERRON pour le concours

qu'il m'a apporté dans les interprétations des spectres infrarouge.

Je tiens à assurer de mon amitié tous mes camarades pour l'ambiance agréable qu'ils ont su créer au laboratoire, et pour l'aide qu'ils n'ont jamais manqué de m'apporter dans mon travail.

Je remercie également d'une part, le Gouvernement Français qui m'a accordé une bourse pendant toute la durée de mes études en France, d'autre part, la Faculté Technique de l'Université de Téhéran qui m'a autorisé à poursuivre mes études.



ACTION DU CHLORURE DE SULFURYLE SUR LES ACIDES ALIPHATIQUES SATURÉS SUPÉRIEURS

INTRODUCTION

En chimie organique la chloruration et surtout la sulfonation des chaînes paraffiniques posent des problèmes très délicats, et pourtant d'une grande importance si l'on en juge par le développement industriel qu'ont connu les produits sulfonés au cours des dernières années.

Depuis longtemps on connaît bien la chloruration photochimique des acides carboxyliques [1] et [2]. La réaction peut également se faire par le chlore en présence de catalyseurs appelés transporteurs d'halogènes [3], [4].

D'autre part, KHARASCH [5] en 1940 et SAVARY et DESNUELLE [6] en 1952 ont obtenu les acides carboxyliques chlorés en faisant réagir le chlorure de sulfuryle.

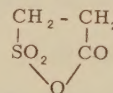
Mais les acides gras contenant un groupement sulfonique qui forment des détergents anioniques ayant une grande activité occupent une place assez importante dans la vie économique actuelle.

Les acides sulfocarboxyliques ont été obtenus en particulier par oxydation du mercaptan correspondant [7], ou par la réaction du sulfite de sodium sur les acides bromés [8], [9]; le rendement n'est pas très bon.

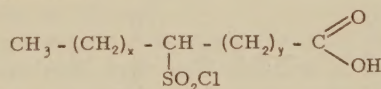
Récemment STIRTON et coll. ont obtenu les acides α -sulfocarboxyliques à longues chaînes en utilisant de l'anhydride sulfurique stabilisé [10], [11], [12].

La réaction photochimique de mélange de chlore et d'anhydride sulfureux avec les acides saturés aboutit à une chlorosulfonation d'acides gras [13].

KHARASCH [14] a montré, d'autre part, que les acides saturés sont attaqués par le chlorure de sulfuryle en présence de pyridine comme catalyseur, en donnant des anhydrides internes pour les termes inférieurs (acides propionique et isobutyrique)



et des sulfochlorures d'acides carboxyliques pour les termes supérieurs



sans avoir précisé la position du groupe soufré. Ceci fut également démontré par PAQUOT [15] en 1946.

Pour compléter les travaux déjà effectués et avoir une connaissance plus précise des phénomènes, nous avons repris l'étude de la réaction du chlorure de sulfuryle sur les acides gras à longue chaîne avec

comme but aussi bien la chloruration que la sulfonation.

Dans ce but nous avons examiné en un premier lieu l'action du peroxyde de benzoyle comme catalyseur, en second la réaction photochimique seule et en troisième l'action de la pyridine comme catalyseur. Ceci nous permettra de montrer que la réaction du chlorure de sulfuryle sur les acides gras est une réaction radicalaire.

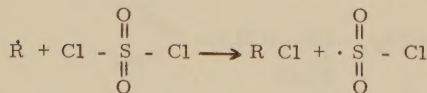
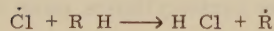
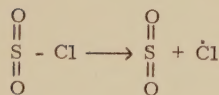
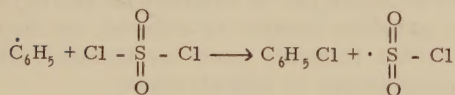
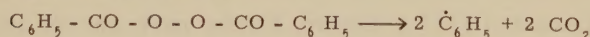
Il faut enfin signaler qu'une grande partie de nos essais a été effectuée à partir d'acide laurique, et que dans tous les cas les acides de départ ont été soigneusement purifiés.

I. — ACTION DU CHLORURE DE SULFURYLE SUR LES ACIDES GRAS SUPERIEURS EN PRESENCE DE PEROXYDE DE BENZOYLE

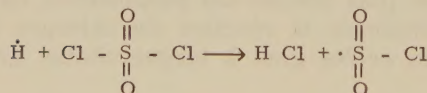
Comme KHARASH l'a déjà démontré, les acides et chlorures d'acides n'ont aucune réactivité vis-à-vis du chlorure de sulfuryle seul [5].

Nous avons prouvé qu'il en est de même dans le cas des acides à longue chaîne, à l'abri de la lumière et en l'absence de catalyseur. En effet, dans ces conditions, nous avons récupéré les acides intacts même après une longue ébullition.

Par contre, le chlorure de sulfuryle réagit sur les acides gras en présence de peroxyde de benzoyle. Ce dernier produit fournit en effet des radicaux libres qui provoquent la libération des atomes de chlore à partir du chlorure de sulfuryle, pour attaquer le corps mis en réaction :



ou encore



En présence d'une grande quantité de chlorure de sulfuryle, la chaîne peut être attaquée par les radicaux $\cdot SO_2 Cl$ ainsi formés au sein de la réaction, et donner une substance sulfonée.

SAVARY en 1952 au cours de ses études sur la chloruration des acides supérieurs par les hydrocarbures chlorés en présence de peroxyde comme catalyseur a également étudié l'action du chlorure de sulfuryle dans les mêmes conditions. Il a obtenu des acides mono- et dichlorés sans indiquer la place de la substitution.

Nous avons étudié ce problème dans le cas des acides caprylique, laurique et palmitique, en vue de préciser la nature des isomères des acides chlorés, et de rechercher les possibilités d'une sulfonation, dans différentes conditions en présence de ce catalyseur.

Jamais nous n'avons eu uniquement substitution par le groupe sulfonique, mais la réaction a toujours été accompagnée de fixation de chlore sur la chaîne carbonée.

Dans les conditions de la réaction catalysée par le peroxyde de benzoyle et sous irradiation par les rayons ultraviolets, nous avons obtenu un acide contenant les groupements chloré et sulfoné. Ce résultat nous a conduit à l'étude de l'action photochimique de ce réactif.

Si le rapport moléculaire chlorure de sulfuryle-acide laurique est de 4:1, la réaction catalysée par le peroxyde de benzoyle conduit également à un produit à la fois sulfoné et chloré, très visqueux et insoluble dans l'éther de pétrole.

Dans le tableau numéro I on remarque que pour des températures identiques et des quantités égales de catalyseur (0,01 mol par chaîne) le produit réactionnel varie suivant la proportion du réactif.

TABLEAU I

ACIDE	mol ac./ mol $SO_2 Cl_2$	PRODUITS DE LA RÉACTION
Caprylique	1/1	acide unique chloré
Caprylique	1/4	acide à la fois chloré et sulfoné
Laurique	1/1	acide uniquement chloré
Laurique	1/4	acide à la fois chloré et sulfoné

Ces résultats semblent donc indiquer que nous avons d'abord substitution par le chlore et ensuite sulfonation. Ceci nous a permis d'obtenir des acides seulement chlorés. Par contre, si l'on opère avec un excès de chlorure de sulfuryle, la chaîne carbonée sera aussi attaquée par les radicaux libres sulfochlorés qui se trouvent en abondance au sein du milieu réactionnel et sera alors le siège d'une double substitution chlorée et sulfonée.

TABLEAU II. — Réaction du chlorure de sulfuryle sur les acides gras en présence de peroxyde de benzoyle : produits formés

ACIDE MIS EN RÉACTION	% D'ACIDE CHLORÉ	ISOMÈRES	%
Acide caprylique ...	56 %	Acide α chloro caprylique	13
		Acide β chloro caprylique	19
		Acide γ chloro caprylique	21
		Acide δ chloro caprylique	47
Acide laurique	58 %	Acide α chloro laurique	52
		Acide β chloro laurique	25
		Acide γ chloro laurique	23
Acide palmitique ...	41 %	Acide α chloro palmitique	80
		Acide β chloro palmitique	20

Nous avons remarqué que le chlorure de sulfuryle commence à réagir d'une manière assez lente avec les acides caprique et laurique en présence de peroxyde de benzoyle et à basse température. La réaction est encore plus difficile dans le cas de l'acide palmitique.

Celle-ci est toujours accompagnée de dégagement d'anhydride sulfureux et d'acide chlorhydrique, qui se poursuit au cours de la réaction.

Ce dégagement gazeux augmente progressivement si la température croît.

Les résultats du tableau II montrent qu'à côté d'une quantité importante d'acide non attaqué, nous avons un mélange d'acides monochlorés dans lequel l'isomère α prédomine sur les isomères β , γ et δ pour les termes supérieurs.

On remarque facilement qu'un peu de chlore fixé est sous une forme autre que la forme acides chlorés. Il semble que la réaction produit aussi une quantité de chlorure d'acide qui varie suivant la nature de l'acide mis en réaction. Ce problème sera largement étudié dans le paragraphe II.

Les produits sulfonés sont analogues à ceux étudiés au paragraphe II. Comme l'étude de ces derniers a été plus poussée nous n'en donnerons pas de détails ici.

A. — Analyse des produits de réaction

Pour rechercher le nombre d'isomères dans le produit réactionnel et connaître leur structure moléculaire ainsi que leur pourcentage, nous avons utilisé différentes méthodes.

Pour identifier les acides chlorés nous avons eu recours à :

a) la détermination des indices usuels du produit réactionnel : indice d'acide, indice de saponification et pourcentage de chlore fixé ;

b) la distillation sous vide du produit brut obtenu, ainsi que de son ester méthylique ;

c) la déhydrochloruration pour créer une double liaison, la rupture oxydante de celle-ci et l'identification des tronçons acides ainsi obtenus permet alors de déterminer la position de la double liaison, donc de l'atome initial ;

d) la chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques des acides formés au cours de la précédente oxydation ainsi que celle des acides chlorés de départ.

1. — RECHERCHE ET DOSAGE DU CHLORE

a) Recherche

Nous avons utilisé les deux méthodes suivantes pour rechercher le chlore dans nos produits à étudier.

α) Méthode au fil de cuivre ou essai de BEILSTEIN [16].

β) Fusion alcaline : la présence de chlore est recherchée dans le filtrat de l'essai de LASSAIGNE (fusion au sodium). Le chlore minéralisé précipite par addition de nitrate d'argent en milieu acide nitrique.

b) Dosage

Le dosage du chlore dans les différents produits a été effectué selon deux méthodes courantes :

α) minéralisation au peroxyde de sodium dans la microbombe de PARR ;

β) saponification : on peut éliminer le chlore par simple ébullition avec une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium, mais cette méthode n'est pas toujours quantitative selon la nature du chlore fixé.

Le chlore minéralisé par les deux méthodes ci-dessus est précipité par une solution de nitrate d'argent en excès ; et cet excès est dosé par une solution de sulfocyanure de potassium en présence d'alun ferrique (comme indicateur).

2. — RECHERCHE ET DOSAGE DE SOUFRE

a) Recherche

La méthode de minéralisation déjà écrite pour la recherche du chlore transforme le soufre en sulfure.

La fusion au sodium conduit à une solution que l'on acidifie par l'acide acétique. On obtient à partir des substances soufrées un précipité noir de sulfure de plomb par addition de quelques gouttes de solution aqueuse d'acétate de plomb.

D'autre part la recherche du soufre sous forme de groupe sulfonique est menée selon la méthode de FEIGL et LENZER [17].

b) Dosage

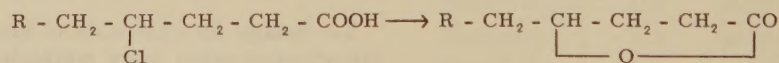
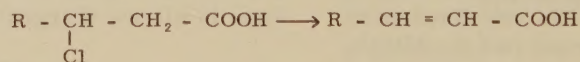
Le dosage du soufre comporte une destruction de la substance organique selon des procédés voisins de ceux utilisés pour le dosage des halogènes. On procède, en effet, soit par oxydation, soit par réduction de la molécule selon le cas, on est dès lors conduit à doser de l'acide sulfurique ou de l'hydrogène sulfuré.

Parmi les différentes méthodes publiées nous avons choisi celle de ELEK et HILL [18] qui est à la fois très commode à manipuler et donne un résultat quantitatif.

Elle consiste à minéraliser la substance organique à l'aide d'une bombe de PARR, et ensuite à doser les ions sulfate sous forme de sulfate de baryum.

Par ailleurs dans certaines substances organiques le dosage du soufre peut être effectué par dosage d'un groupement fonctionnel contenant cet élément.

Dans le cas de nos produits sulfonés, c'est seulement après réduction catalytique que l'on peut doser le groupement sulfonique (par titration potentiométrique). Dans le produit brut, les fonctions carboxylique et sulfonique se neutralisent en même temps, ce qui rend impossible le dosage du soufre.



même si le traitement d'acide γ ou δ chloré par les alcalis produit des acides éthyléniques, ces derniers se cyclisent pour donner les lactones correspondan-

Nous avons essayé de séparer les acides chlorés isomères par distillation sous vide, soit des acides libres, soit des esters méthyliques.

 α) Acides libres

La distillation des acides libres non seulement n'a pas opéré de séparation, mais a donné lieu à des décompositions même à une pression très basse (inférieure à 1 mm Hg).

 β) Esters méthyliques

La distillation des esters méthyliques des acides ayant un poids moléculaire relativement bas (acide caprylique) se fait facilement sans décomposition. Mais de toute manière la séparation n'est pas satisfaisante et de plus pour les termes supérieurs cette technique devient impossible.

Dans ce cas nous avons pu séparer l'acide de départ n'ayant pas réagi, mais les fractions suivantes sont vraisemblablement un mélange des acides α , β et γ chlorés.

4. — ELIMINATION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE

a) Rappels théoriques

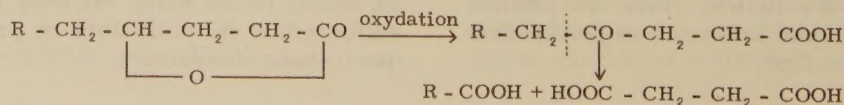
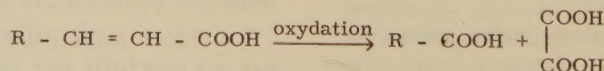
Les substances organiques aliphatiques chlorées ont tendance à perdre une molécule d'hydracide en présence de certains réactifs tels que les bases alcalines pour donner une oléfine.

D'après les règles de SAYTZEFF l'hydrogène éliminé sera celui de carbone le plus substitué; toutefois le cas des différents isomères d'un acide monochloré doit être examiné.

On sait que les acides α chlorés sont assez stables et conduisent difficilement au produit α éthylénique par perte d'une molécule d'acide chlorhydrique [19]. Le composé β substitué, pour des raisons d'influence électronique de la part du groupe carboxylique donne préférentiellement l'acide α , β -éthylénique. Quant aux dérivés γ et δ halogénés l'action d'une base alcaline conduit aux lactones correspondantes [20] :

tes [21].

Par oxydation, les acides insaturés ainsi que les lactones produisent les mono- et les diacides correspondants.



b) *Méthode utilisée*

Certaines méthodes ne permettent pas une élimination totale des atomes de chlore, en particulier celles opérant par chauffage avec ou sans catalyseur, telles celles de VAN ATTA [22] ou de TEETER [23]. En opérant différemment NAUDET et DESNUELLE [24] ont obtenu des résultats plus satisfaisants.

Nous avons préféré appliquer la méthode de déhydrochloruration de l'acide halogéné par ébullition avec du tertiobutylate de potassium [25]. Celle-ci possède l'avantage d'être facile à manipuler. Elle est en même temps plus précise et quantitative.

Par cette méthode nous avons réussi à enlever les atomes de chlore fixés sur les carbones β et γ , tandis que l'acide α chloré est toujours resté inattaqué; le pourcentage de chlore (mesuré par dosage du chlore) est resté constant, après plusieurs traitements avec le tertiobutylate de potassium.

5. — DÉTERMINATION DE LA POSITION DES DOUBLES LIAISONS DES ACIDES INSATURÉS

La coupure oxydante, au niveau de la double liaison pour obtenir deux tronçons acides est une méthode couramment utilisée en chimie organique.

Parmi les nombreuses méthodes proposées nous avons choisi l'ozonolyse et l'oxydation permanganopériodique.

a) *Ozonolyse*

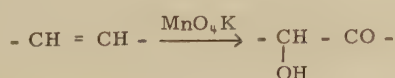
La fixation de l'ozone sur les liaisons éthyléniques ainsi que la coupure de l'ozonide ainsi obtenu, sont connus depuis longtemps. Le cas de l'acide oléique en particulier a été très étudié, notamment tout récemment par NAUDET et PASERO [26] à [29].

b) *Méthode permanganate-periodate*

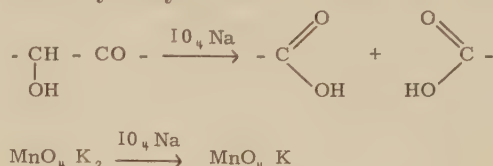
Par contre, la méthode de rupture par le mélange permanganate-périodate nous a donné de meilleurs résultats. L'indice d'acide des produits de rupture est plus élevé et le pourcentage des acides formés par coupure des doubles liaisons est bien meilleur. Le nombre des fonctions acides apparues correspond à celui que l'on pouvait prévoir par l'indice d'iode.

Il a été montré que les doubles liaisons peuvent être oxydées en milieu aqueux par le périodate de sodium en présence de quantités catalytiques de permanganate de potassium.

Les résultats suggèrent que dans l'intervalle des valeurs de pH de 7 à 10 la principale phase de l'oxydation d'une oléfine de type $-\text{CH}=\text{CH}-$ comporte d'abord l'oxydation lente par le permanganate de potassium en hydroxycétone :



Dans la deuxième étape de la réaction en présence du périodate de sodium, réactif oxydant, l'hydroxycétone formée est rapidement coupée en deux fonctions acides. Conjointement le manganate produit au premier stade, est oxydé en permanganate lequel lui permet de réaliser à nouveau la réaction principale de formation d'hydroxycétone :



Au cours de leurs travaux LEMIEUX et VON RUDLOFF [30] ainsi que JONES et STOLP [31] ont déterminé avec précision la position de la double liaison des acides monoinsaturés par rupture oxydante.

6. — CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

La chromatographie en phase gazeuse est couramment utilisée pour séparer et identifier les constituants d'un mélange d'acides gras.

L'étude du chromatogramme permet d'obtenir des résultats qualitatifs aussi bien que quantitatifs.

Nous avons utilisé cette technique aussi bien pour les esters méthyliques des acides bruts issus de la réaction du chlorure de sulfuryle sur les acides gras, que pour les esters méthyliques des acides obtenus par rupture oxydante de la double liaison résultant de la déhydrochloruration.

L'examen des chromatogrammes des acides chlorés montre, dans l'ordre des temps d'élution, tout d'abord un pic très net qui correspond à l'acide de départ. Ensuite nous avons un groupe de quelques pics séparés mais non résolus entièrement et qui représentent vraisemblablement les acides monochlorés.

Nous avons pris comme hypothèse que le mélange final contenait les isomères correspondants, aux acides monochlorés en α , β et γ et nous avons supposé que chaque sommet du groupe de pics correspondait à chacun des isomères. Cette hypothèse s'est trouvée vérifiée d'ailleurs par l'étude des acides de coupure des produits de déhalogénéation.

Précisément la chromatographie de ces acides, sur une colonne de silicone a donné des pics bien nets et bien séparés, chacun correspondant à un acide déterminé. Nous avons eu tous les monoacides provenant de la rupture oxydante de la double liaison et aussi les diacides sauf les acides oxalique et malonique car dans les conditions opératoires le premier s'oxyde totalement et le second partiellement.

Calcul des pourcentages

Dans le cas où tous les constituants sont élués de la colonne, le calcul de la composition est relativement simple si l'on admet que la surface du pic est

proportionnelle à la quantité du produit correspondant présent dans le mélange. Le simple rapport de chaque surface à la somme des surfaces nous donnera donc le pourcentage de chaque constituant mais lorsque certaines substances sont susceptibles, ou de rester sur la colonne ou d'être éluées dans des temps beaucoup trop longs, on doit recourir à la méthode de l'étalon interne qui consiste à ajouter au mélange initial un constituant connu en quantité déterminée; le pourcentage des différents composants sera alors calculé par rapport à la surface de ce constituant.

B. — Partie expérimentale

Action du chlorure de sulfuryle sur les acides gras en présence de peroxyde de benzoyle

Dans un ballon de 250 ml muni d'un réfrigérant surmonté d'un tube rempli de chlorure de calcium et

d'une ampoule à brome, on pèse 20 g d'acide laurique (0,1 mole) et 0,242 g de peroxyde de benzoyle (0,01 mol % par rapport à l'acide). Le mélange est porté à 55-65 °C. Le chlorure de sulfuryle, distillé au préalable, est ajouté goutte à goutte, tout en prenant les précautions d'usage contre l'humidité de l'air. Le chauffage est maintenu à cette température (55-65°) pendant 6 heures, au moyen d'un bain d'huile. Ensuite l'excès de chlorure de sulfuryle qui n'a pas réagi est éliminé sous vide de la trompe à eau à 50-70° pendant 4 heures. Le mélange réactionnel, introduit dans une ampoule à décanter, est additionné d'éther de pétrole anhydre. Les produits chlorés solubles dans ce solvant, constituent la phase supérieure et les produits sulfonés, insolubles, la phase inférieure. Celle-ci est épuisée trois fois à l'éther de pétrole. Le solvant est évaporé sous vide, en utilisant un évaporateur rotatif. Ensuite le mélange de chacune des deux fractions est analysé. Le tableau III donne les résultats obtenus pour les divers acides.

TABLEAU III. — *Action du chlorure de sulfuryle sur les acides gras en présence de peroxyde de benzoyle à la température de 55-65 °C pendant 6 heures*

ACIDE UTILISÉ	mol ac./ mol SO ₂ Cl ₂	MOL. PEROXYDE PAR CHAÎNE	PRODUIT OBTENU	% Cl	% S	I A	I S
Caprylique	1/1	0,01	Acide chloré	15	—	370	550
Caprylique	1/4	0,01	Acide chloré et sulfoné	27,8	—	306	635
Laurique	1/1	0,01	Acide chloré	11	—	276	392
Laurique	1/4	0,01	Acide chloré et sulfoné	26	—	—	—
Laurique	1/4	0,1	Acide chloré et sulfoné	29	10	—	—
Palmitique	1/1	0,01	Acide chloré	10	—	213	267

1. — DOSAGE DU CHLORE

a) *Méthode par minéralisation au peroxyde de sodium*

Dans une microbombe de PARR on pèse dans l'ordre : 1,5 g de peroxyde de sodium, 5 à 20 mg de substance à analyser, on ajoute 8 gouttes d'éthylène glycol et à nouveau environ 1,5 g de peroxyde. La bombe est chauffée avec un microbrûleur pendant 3 à 4 minutes. Le contenu est alors dissous dans la quantité minimum d'eau (environ 20 ml) dans un ballon de 100 ml que l'on recouvre d'un verre de montre. La solution est portée à ébullition pendant 5 minutes puis acidifiée lentement au moyen d'acide nitrique concentré jusqu'à cessation de l'effervescence.

La solution est transvasée quantitativement dans un erlenmeyer de 250 ml; après refroidissement on ajoute une quantité connue et représentant un excès de solution aqueuse de nitrate d'argent. Après précipitation totale du chlorure l'excès de nitrate d'argent est dosé par une solution titrée N/100 de sulfocyanure de potassium en présence d'alun de fer.

b) *Méthode par saponification*

On pèse 100-150 mg de substance dans un ballon de 50 ml. On ajoute 25 ml de solution N/10 d'hydroxyde de potassium éthanolique : après 2 heures d'ébullition à reflux, on évapore l'alcool, acidifie par une solution d'acide nitrique. Le chlore est dosé comme dans le cas précédent par les solutions nitrate d'argent-sulfocyanure de potassium en présence d'alun de fer.

2. — DOSAGE DU SOUFRE

Après minéralisation de la substance contenant du soufre par la méthode à la bombe de PARR (décrite pour le dosage du chlore) on acidifie la solution par 5 ml d'acide chlorhydrique concentré, on filtre pour retirer toute particule de carbone. Le tube à essais et le filtre sont lavés à l'eau.

Le filtrat est transféré dans un bécher de 150 ml en effectuant les rinçages habituels, et évaporé au bain marie jusqu'à réduction à petit volume (5 à

10 ml). Celui-ci est alors transféré dans un récipient en verre à fond rond. On ajoute alors 1 ml d'une solution à 2,5 % de chlorure de baryum à la liqueur et le tout est évaporé à sec. Le résidu solide est humidifié avec de l'acide chlorhydrique à 10 % et de nouveau évaporé.

Après reprise par de l'eau le précipité de sulfate de baryum obtenu est filtré, lavé, calciné selon les procédés habituels et pesé.

3. — DISTILLATION FRACTIONNÉE

a) Acides libres

La distillation fractionnée d'acides bruts obtenus par action du chlorure de sulfuryle sur l'acide laurique, même sous très basse pression, permet de séparer l'acide laurique non touché, mais ne permet pas de séparer les produits de réaction, ceux-ci se décomposant partiellement avec départ d'acide chlorhydrique.

b) Esters méthyliques

Par contre, après méthylation des acides bruts, la distillation fractionnée a lieu sans décomposition apparente.

Ainsi, à partir des esters méthyliques d'acide caprylique chloré, une distillation fractionnée avec une colonne de Fenske de 25 cm de haut, et sous 15 mm de mercure de pression, a donné les résultats du Tableau IV.

TABLEAU IV. — *Distillation d'esters méthyliques d'acide caprylique chloré par le chlorure de sulfuryle en présence de peroxyde de benzoyle*

FRACTION	t°	POIDS
I	35 - 37 °C	3,8 g
II	45 - 55	2
III	56 - 61	4,1
IV	62 - 84	2,8
V	85 - 94	2,5
Résidu		3,2

Toutes les fractions ci-dessus ont été étudiées par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions opératoires suivantes :

appareil : JOBIN-YVON,
détecteur : catharomètre,
colonne : longueur 3 m, diamètre 4 mm,
Diéthylèneglycol succinate 20 % sur
chromosorb,
gaz vecteur : hélium — 6 l/h,
température : 183°.

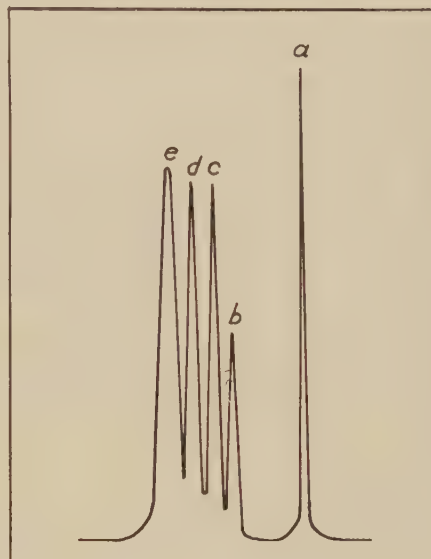


FIG. 1. — Chromatogramme de la fraction IV de la distillation fractionnée de l'acide caprylique chloré.

Les chromatogrammes montrent cinq constituants principaux (ex. la fig. 1 reproduit celui de la fraction n° IV) que l'on retrouve, en quantité variable, dans chaque fraction de distillation (Tableau V).

Le constituant (a) est de l'acide caprylique (comparaison avec un échantillon authentique); les produits b, c, d et e sont vraisemblablement les acides α , β , γ et δ chloro-capryliques comme nous le montrerons par la suite.

TABLEAU V. — *Analyse des fractions de la distillation d'acide caprylique chloré*

CONSTITUANTS DES DISTILLATS	COMPOSITION DE LA FRACTION				
	I	II	III	IV	V
a	81 %	46,5 %	5,5 %	6,4 %	
b	5 %	11,5 %	3 %	8,6 %	
c	4 %	18 %	8 %	20 %	
d	4 %	13 %	16 %	23 %	
e	7 %	11,8 %	59 %	42 %	

Les résultats montrent que la distillation, dans les conditions où nous avons opéré ne s'est pas montrée particulièrement efficace.

4. — DEHYDROCHLORURATION

On introduit 200 ml d'alcool tert. butylique et 8,4 g de potassium dans un ballon de 250 ml surmonté d'un réfrigérant ascendant muni d'un tube rempli de chlorure de calcium. On laisse reposer jusqu'à ce que le potassium soit totalement dissous.

On introduit 15 g de substance à traiter dans le ballon contenant le tert. butylate de potassium déjà refroidi. Après 8 heures d'ébullition on laisse refroidir, ajoute de l'eau distillée jusqu'à ce que tout soit dissous et verse quantitativement dans une ampoule à décanter. Après acidification par l'acide chlorhydrique 5 N les acides organiques sont extraits à l'oxyde d'éthyle. La solution étherée est lavée plusieurs fois avec de l'eau saturée de chlorure de sodium puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est ensuite évaporé.

Même après trois traitements successifs par le tert. butylate de potassium, il reste toujours un peu de chlore fixé sur le produit. Nous avons trouvé respectivement pour les différents acides :

acide caprylique : 2 %,
acide laurique : 3 %,
acide palmitique : 3,5 %.

5. — RUPTURE OXYDANTE

a) Ozonolyse :

Nous avons utilisé le mode opératoire décrit par NAUDET en utilisant une solution du produit à analyser à 8 % dans le chloroforme ou l'acide acétique, et en travaillant à 25°.

Après analyse la coupure de l'ozonide a été effectuée, soit par un courant d'oxygène, soit par une solution d'eau oxygénée toujours selon la technique décrite par NAUDET.

Les esters méthyliques des mono- et diacides résultant de l'oxydation destructive de l'ozonide ont été examinés par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions opératoires suivantes :

appareil : JOBIN-YVON,
colonne : longueur 3 m, diamètre 4 mm,
silicone 20 % sur chromosorb,
gaz vecteur : hélium 3 l/h,
température : 186 à 190°.

L'examen des chromatogrammes, par comparaison avec des échantillons d'esters méthyliques de monoacides et de diacides authentiques, nous a permis d'identifier et de déterminer les quantités respectives de monoacides et de diacides résultant de l'hydrolyse oxydante des ozonides suivant les deux méthodes utilisées (Tableau VI).

TABLEAU VI. — *Acides obtenus par oxydation destructive de l'acide chlorolaurique après une déshydrochloruration*

MONO OU DIACIDES	POURCENTAGE DES CONSTITUANTS	
	APRÈS COUPURE PAR L'EAU OXYGÉNÉE	APRÈS COUPURE PAR L'OXYGÈNE
mono C ₈	5 %	3 %
mono C ₉	5,5 %	2,2 %
mono C ₁₀	8	4,1 %
mono C ₁₁	7	?
mono C ₁₂	71 %	72,5 %
di C ₄	3	2,7
di C ₃	—	1,3

Dans le cas de rupture par l'oxygène nous avons un pic situé entre ceux correspondant aux acides caprique et laurique mais qui n'est pas celui de l'acide undecanoïque; nous supposons qu'il s'agit là d'acide en C₁₂ insaturé qui aurait résisté à l'oxydation.

b) Oxydation destructive

par le mélange permanganate-periodate

Nous avons utilisé le mode opératoire décrit par JONES [31]. Pour une double liaison, équivalent calculé d'après la teneur en chlore, on doit ajouter respectivement 6 et 7,9 équivalents d'hydroxyde de potassium et de meta-periodate de sodium et une quantité catalytique de permanganate de potassium.

Par exemple, on dissout 0,575 g. d'acide laurique déshydrochloré dans 173 ml d'une solution aqueuse 0,101 N d'hydroxyde de potassium. On fait passer un courant d'azote et dilue la solution jusqu'à 700 ml. Une solution préparée à part, contenant 4,88 g de meta-periodate de sodium et 0,153 g de permanganate de potassium est ensuite ajoutée.

On laisse reposer le mélange réactionnel pendant 12 heures à la température ambiante.

Les oxydants sont détruits par un courant d'anhydride sulfureux gazeux en présence de quelques cristaux d'iodure de potassium après acidification de la solution au moyen d'acide chlorhydrique.

Après neutralisation par une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium en présence de phénolphtaléine, la solution est réduite à 30 ml environ au bain-marie; les acides, libérés par l'acide chlorhydrique, sont extraits par l'oxyde d'éthyle et transformés en esters méthyliques suivant le processus déjà décrit.

6. — CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

α) Les résultats obtenus à partir des produits de réaction de l'acide caprylique ne donnent pas de bons

résultats car la solubilité et la volatilité des esters méthyliques d'acides à chaîne courte entraînent des pertes importantes et faussent donc les conclusions que l'on pourrait en tirer.

β) Dans le cas de l'acide palmitique nous avons identifié les monoacides en C₁₄ et C₁₅ qui proviennent vraisemblablement des acides α-β-éthylénique et α-chloropalmitique; en effet par l'oxydation permanganique en milieu alcalin, l'acide α chloré non atta-

qué par le tertiobutylate de potassium peut se transformer en acide α hydroxy; celui-ci par oxydation conduit alors à l'acide en C₁₅.

γ) Les résultats du chromatogramme des produits de rupture oxydante de l'acide laurique déshydrochloré dans les mêmes conditions opératoires sont réunis dans le tableau VII. L'absence de l'acide heptanoïque prouve que la réaction avec le chlorure de sulfuryle ne donne pas d'acide δ-chlorolaurique.

TABLEAU VII. — Coupure oxydante par le mélange permanganate-periodate de l'acide chlorolaurique après une déshydrochloruration

ACIDES	PAR RAPPORT AU PALMITATE DE MÉTHYLE TÉMOIN	POURCENTAGE RÉEL	ORIGINE
mono C ₁₂	28	59,5 %	Acide laurique non attaqué
mono C ₁₁	3,8	8	Acide α-chlorolaurique
mono C ₁₀	7,08	15,5	Acide β-chlorolaurique
mono C ₉	2,1	4,5	Acide γ-chlorolaurique
mono C ₈	3,56	8	Acide γ-chlorolaurique
di C ₄	1,86	4,5	Acide γ-chlorolaurique

Pour déterminer d'une façon précise les quantités respectives des divers constituants on introduit dans le mélange un poids exactement connu (50 %) de palmitate de méthyle.

En tenant compte de ces chiffres, et de la teneur en chlore (3 %) restant dans le produit avant oxydation et provenant d'acide α-chlorolaurique, on en déduit la composition du mélange initial :

acide laurique : 42 %,
acide α-chlorolaurique : 30 %,
acide β-chlorolaurique : 14,5 %,
acide γ-chlorolaurique : 13,5 %.

La chromatographie des esters méthyliques des acides chlorés a été effectuée dans les conditions suivantes :

appareil : JOBIN-YVON,
colonne : longueur 3 m, diamètre 4 mm,
diéthylène glycol succinate 20 % sur
chromosorb,
gaz vecteur : hélium 6 l/h,
températures : 172°, 200° et 230° respectivement
pour les dérivés d'acides caprylique,
laurique et palmitique.

On obtient pour les acides laurique et palmitique un ensemble de pics ayant respectivement 3 et 2 sommets (fig. 2).

Dans le cas de l'acide caprylique (fig. 3) on observe 4 pics bien séparés les uns des autres, chacun correspondant à un isomère défini. On trouve également

dans tous les chromatogrammes une quantité importante de l'acide de départ n'ayant pas réagi.

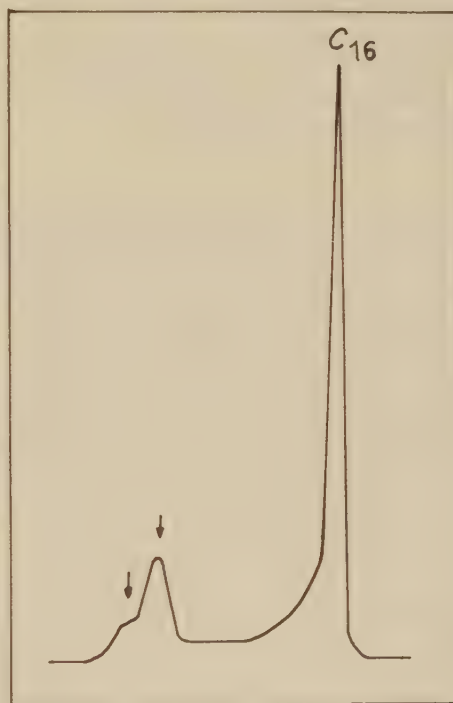


FIG. 2. — Chromatogramme de l'ester méthylique de l'acide palmitique chloré par le chlorure de sulfuryle en présence de peroxyde de benzoyle.

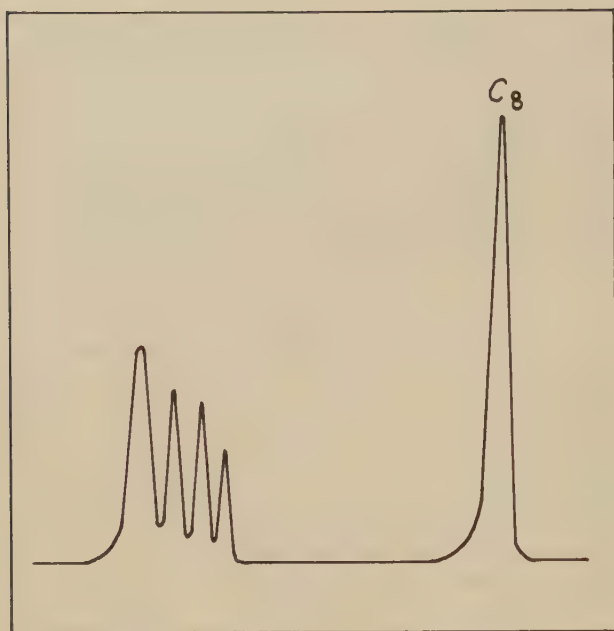


FIG. 3. — Chromatogramme de l'ester méthylique de l'acide caprylique chloré par le chlorure de sulfuryle en présence de peroxyde de benzoyle.

Pour connaître l'origine de ces pics nous avons préparé les acides α , β , γ -chloro-butyrique par la méthode mise au point par KARASCH [5]. Au cours de la chromatographie en phase gazeuse sur phase stationnaire polyester l'ordre d'élution est le suivant : α , β et γ . On peut raisonnablement supposer qu'il en sera de même pour les isomères des acides supérieurs (caprylique, laurique et palmitique) mais que les écarts des temps d'élution seront plus faibles et la séparation donc plus difficile.

Le calcul des surfaces permet de déterminer la composition suivante :

acide caprylique non attaqué : 44 %,
 acide α -chloro-caprylique : 7 %,
 acide β -chloro-caprylique : 11 %,
 acide γ -chloro-caprylique : 12 %,
 acide δ -chloro-caprylique : 17 %.

7. — CONCLUSION

Les résultats de l'action du chlorure de sulfuryle sur les acides gras supérieurs, et ceux de l'analyse des produits réactionnels résumés dans le tableau VIII nous permettent d'annoncer les conclusions suivantes.

Quoique la proportion des réactifs en présence soit différente, la réaction conduit à l'obtention de produits uniquement chlorés, ou à la fois chlorés et sulfonés.

Les produits chlorés sont un mélange d'acides chlorés et vraisemblablement de chlorure d'acide, comme nous le montrerons au chapitre suivant.

Le nombre d'isomères d'acides chlorés obtenus est variable, il est conditionné par la longueur de la chaîne carbonée, plus elle s'allonge, plus le nombre d'isomères diminue.

NOTE. — Au moment de la publication de cette thèse, nous avons eu connaissance des travaux récents de NAUDET et ses coll. sur la localisation des liaisons éthyléniques dans les mélanges d'acides gras insaturés (*Bull. Soc. Chim.*, 1962, 1209) dont les résultats sont en excellent accord avec les nôtres.

TABLEAU VIII. — Action du chlorure de sulfuryle sur les acides aliphatiques saturés supérieurs en présence de peroxyde de benzoyle. Les produits réactionnels

N°	ACIDE	MOL. ACIDE/MOL. SO ₂ Cl ₂	PRODUIT OBTENU	% D'ACIDE CHLORÉ	ISOMÈRES	%
1	Caprylique	1/1	Acide chloré	56	Acide α -chloro-caprylique Acide β -chloro-caprylique Acide γ -chloro-caprylique Acide δ -chloro-caprylique	13 19 21 47
2	Caprylique	1/4	Acide à la fois chloré et sulfoné			
3	Laurique	1/1	Acide chloré	58	Acide α -chloro-laurique Acide β -chloro-laurique Acide γ -chloro-laurique Acide α -chloro-palmitique	52 25 23 80
4	Laurique	1/4	Acide à la fois chloré et sulfoné			
5	Palmitique	1/1	Acide chloré	41	Acide β -chloro-palmitique	20

II. — ACTION DU CHLORURE DE SULFURYLE SUR LES ACIDES GRAS EN PRESENCE DE RAYONNEMENT ULTRA-VIOLET

Dans la littérature on trouve que certaines réactions radicalaires sont effectuées par irradiation du mélange réactionnel, comme l'est l'halogénéation photochimique.

Par réaction photochimique du chlorure de sulfuryle sur les hydrocarbures paraffiniques [32], et les acides saturés [14] en présence de pyridine, on obtient des substances sulfonées. Mais aucun travail ne relate la réaction photochimique du chlorure de

sulfuryle sur les acides gras, en l'absence de catalyseur. Il nous a donc paru intéressant d'étudier ce problème.

Pour l'étude du mécanisme ainsi que de l'influence des divers paramètres de la réaction nous avons, non seulement étudié les acides supérieurs, mais aussi les acides inférieurs et en particulier l'acide propionique. Nous en verrons par la suite l'utilité, pour connaître la structure des acides sulfonés supérieurs.

On remarque facilement que la longueur de la chaîne a une très grande influence sur les produits finaux.

Dans des conditions assez semblables on obtient des résultats différents (Tableau IX) : produits sulfonés ou chlorés, ou à la fois chlorés et sulfonés, selon la nature de l'acide mis en réaction et la proportion des réactifs utilisés.

TABLEAU IX

N°	ACIDE	MOL. ACIDE/MOL. SO ₂ Cl ₂	PRODUITS FINALS
1	Propionique	1/1,38	uniquement sulfoné
2	Caprylique	1/1,5	uniquement chloré
3	Caprylique	1/2	produit chloré : 30 %
			produit à la fois chloré et sulfoné : 70 %
4	Laurique	1/1,5	uniquement chloré
	Laurique	1/4	à la fois chloré et sulfoné

Les acides chlorés et l'acide n'ayant pas réagit sont solubles dans l'éther de pétrole. Après élimination de l'excès de réactif, il suffit donc de reprendre le mélange par de l'éther de pétrole sec pour séparer les acides sulfonés.

En ajoutant du chlorure de sulfuryle goutte à goutte à de l'acide déjà porté à la température désirée et soumis à un rayonnement ultra-violet, nous avons observé que la réaction ne commence à démarrer qu'après une dizaine de minutes d'irradiation du mélange.

Comme dans le cas de la catalyse par le peroxyde de benzoyle, la réaction est accompagnée d'un dégagement d'anhydride sulfureux et d'acide chlorhydrique.

Ce chapitre montre dans quelles conditions nous avons obtenu les différents produits, et de quelle façon nous avons opéré pour connaître la structure de l'acide chloré et sulfoné, afin de préciser les positions respectives des atomes de chlore et des groupements sulfoniques.

1. — SULFONATION ET CHLORURATION DES ACIDES GRAS
PAR RÉACTION PHOTOCHEMIQUE
DU CHLORURE DE SULFURYLE

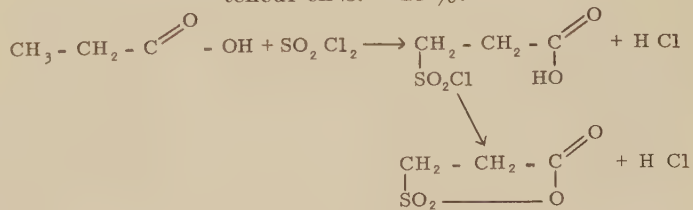
Notre étude de la réaction photochimique du chlorure de sulfuryle sur les acides gras saturés ayant des longueurs de chaîne différentes, montre que celle-ci peut donner des produits variés suivant la nature de l'acide mis en réaction et suivant les conditions opératoires.

L'action du chlorure de sulfuryle sur un acide à courte chaîne (acide propionique) donne l'anhydride interne sulfopropionique, produit blanc, solide et très hygroscopique ayant les indices suivants :

F. = 76-77°

I.S. = 820

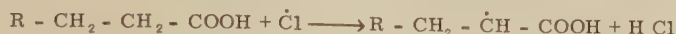
teneur en S. = 23 %.



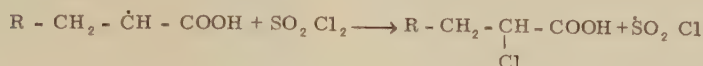
Quant aux acides supérieurs dont le carbone β est attaché à une longue chaîne, nos expériences montrent qu'on obtient tout d'abord des acides chlorés

et puis à la fois chlorés et sulfonés; le mécanisme doit donc être le suivant.

Les radicaux formés par les réactions (1) et (2) attaquent la chaîne carbonée de l'acide selon



ou

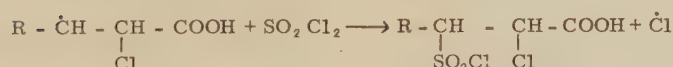
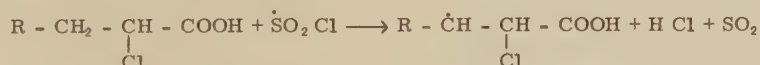


La réaction sera la même pour tous les autres isomères d'acide chloré.

L'acide α chloré ainsi formé est attaqué à nouveau par des radicaux libres existants dans le milieu réactionnel de la façon suivante :



ou



A. — Analyse

L'analyse est faite de deux manières distinctes, selon la nature des produits à examiner.

1. — ACIDES UNIQUEMENT CHLORÉS

Nous avons tenté de déterminer la nature des différents isomères et leurs proportions respectives.

Les méthodes utilisées sont identiques à celles décrites au premier paragraphe : chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques, déshydrochloruration suivie de rupture oxydante, enfin chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques des mono et diacides résultants de l'opération précédente.

On peut constater que les résultats donnés au tableau XI sont assez semblables à ceux obtenus par réaction du chlorure de sulfuryle en présence de peroxyde de benzoyle.

TABLEAU XI. — Chloruration des acides gras par le chlorure de sulfuryle en présence de rayonnement UV

ACIDE	% D'ACIDE CHLORÉ	ISOMÈRES	%
Acide caprylique	53,5	Acide α -chloro-caprylique	10
		Acide β -chloro-caprylique	19
		Acide γ -chloro-caprylique	24
Acide laurique	55	Acide δ -chloro-caprylique	47
		Acide α -chloro-laurique	53
		Acide β -chloro-laurique	25
		Acide γ -chloro-laurique	22
Acide palmitique	47	Acide α -chloro-palmitique	86
		Acide β -chloro-palmitique	14

2. — ACIDES A LA FOIS CHLORÉS ET SULFONÉS

L'étude de la structure de la chaîne à la fois chlorée et sulfonée se fait en deux étapes.

a) Détermination des positions occupées par les atomes de chlore

Le dosage du chlore dans les produits obtenus par action photochimique d'un excès de chlorure de sulfuryle sur les acides caprylique et laurique montre qu'il y a en moyenne deux atomes de chlore par chaîne. La déshydrochloruration et la rupture oxydante consécutive par l'ozone ou le mélange permanganate-periodate suivie de la méthylation des acides formés, donnent presque quantitativement des diacides en C₅, C₆, C₇, C₈ et C₉ (dans le cas de l'acide laurique) accompagnés d'une petite quantité de monoacides inférieurs qui sont identifiés également par chromatographie en phase gazeuse.

Nous montrerons par la suite que le premier atome de chlore est substitué en position α , tandis que ces résultats montrent que le deuxième s'est réparti tout au long de la chaîne sans qu'il y ait une position très nettement privilégiée.

Par ailleurs nous avons trouvé une quantité appréciable de chlore sous forme de chlorure d'acide. Ce dernier est déterminé par saponification à froid avec une solution éthanolique d'hydroxyde de sodium et aussi par hydrolyse suivie de dosage de chlore dans les eaux mères.

b) Position du groupe sulfonique

Les résultats de diverses réactions nous permettent de penser que le groupement sulfonique est situé en β de la fonction carboxyle.

Au préalable nous avons essayé de simplifier la molécule, c'est-à-dire de remplacer les atomes de chlore par de l'hydrogène sans toucher à la liaison C-S. Diverses méthodes d'hydrogénation ont été envisagées.

α) Hydrogénation catalytique des acides insaturés.

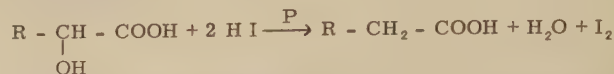
L'hydrogénation catalytique, en présence de palladium, de l'acide insaturé obtenu par déshydrochloruration du produit brut au moyen de tert. butylate de potassium, dans différentes conditions (sous pression atmosphérique, à 75 kg de pression, ou hydrogénation de produit fraîchement préparé) donne des résultats qui sont toujours assez mauvais et on récupère le produit initial. Le soufre, toujours présent même à l'état de traces, empoisonne vraisemblablement le catalyseur.

β) Réduction par le mélange acide iodhydrique et phosphore rouge des hydroxyacides obtenus par saponification du produit brut.

La réaction du type de

se fait facilement surtout quand R contient un groupe tel que phényle, carbonyle ou carboxyle.

Par action de l'acide iodhydrique en présence de phosphore rouge, on arrive à réduire les acides α -hydroxylés [33]



Mais les acides β -hydroxylés sont souvent transformés en acide β -iodés [34], [35].

Par réduction du produit brut de sulfochloruration et également des acides alcools correspondants (obtenus par saponification en milieu aqueux) au moyen d'un mélange d'acide iodhydrique et de phosphore rouge, on constate que : les groupes sulfoniques sont éliminés sous forme d'hydrogène sulfuré.

γ) Hydrogénation du produit brut par le Nickel de Raney en milieu alcalin.

Par cette méthode dont nous parlerons en détail un peu plus loin, une partie seulement du chlore est éliminée après 52 heures d'hydrogénation. Le produit isolé sous forme de sel de sodium contient encore 7,5 % de chlore.

L'acide, libéré par échangeurs d'ions titre 6 % de chlore.

Le dosage au pH mètre de cet acide nous donne deux paliers bien nets correspondant vraisemblablement aux fonctions acides carboxylique et sulfonique respectivement.

Ce produit est hydrogéné à nouveau, en autoclave, sous 75 kg de pression, à 55-70 °C pendant 48 heures, en présence de nickel de Raney, en solution eau-méthanol alcaline.

Le dosage potentiométrique de l'acide ainsi obtenu donne encore deux paliers très nets, tandis que le dosage de chlore révèle l'existence de traces seulement de cet élément.

En effet le titrage potentiométrique est souvent employé pour le dosage des polyacides, ayant des constantes de dissociation différentes. Par addition d'une base à la solution d'un tel acide on neutralise d'abord la première fonction acide qui est la plus forte, puis successivement les autres fonctions. Ainsi la courbe de titrage potentiométrique d'un acide gras sulfoné possède deux paliers (le premier correspond à un groupe sulfonique et le deuxième à un groupe carboxylique).

A titre d'exemple nous donnerons ci-dessous la courbe obtenue pour le titrage de l'acide α -sulfo-palmitique [11] (fig. 4).

Nous verrons plus tard dans la partie expérimentale de ce chapitre, que nos acides sulfonés ne donnent deux paliers comme celui de l'acide α -sulfo-palmitique, qu'après hydrogénation catalytique du produit brut.

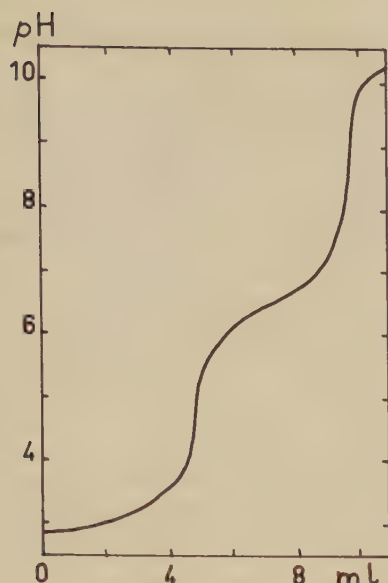


FIG. 4. — Titrage potentiométrique de l'acide α -sulfopalmitique par l'hydroxyde de sodium en solution éthanolique à 95°.

Il semble que l'atome de carbone en α substitué par un chlore empêche le groupe carboxylique de se présenter séparément au cours du titrage. Mais après la réduction catalytique, c'est-à-dire après remplacement du chlore par de l'hydrogène et par conséquent après diminution de la force de l'acide carboxylique, la courbe présente deux paliers.

B. — Partie expérimentale

Dans un ballon de 250 ml en quartz muni d'un réfrigérant surmonté d'un tube rempli de chlorure de calcium et d'une ampoule à brome, on pèse la quantité nécessaire de l'acide gras. Le ballon est plongé dans un bain d'huile réglé à la température prévue, et irradié par une lampe à U.V. de 250 Watts située le plus près possible de celui-ci.

Le chlorure de sulfuryle, distillé au préalable, est ensuite ajouté goutte à goutte, tout en prenant les précautions d'usage contre l'humidité de l'air. Le chauffage et l'irradiation sont maintenus pendant le temps désiré. On constate une vive réaction après quelques minutes dans le cas de l'acide caprylique. Dans les mêmes conditions opératoires, la réaction est plus lente pour l'acide laurique, et encore beaucoup plus pour l'acide palmitique, même à la température de 69 °C.

Ensuite l'excès de chlorure de sulfuryle qui n'a pas réagi est éliminé sous vide de la trompe à eau à 50-70 °C pendant 3 à 4 heures. Le mélange réactionnel, introduit dans une ampoule à décanter, est additionné d'éther de pétrole anhydre. Les produits chlorés solubles dans ce solvant sont séparés tandis que les dérivés sulfonés décantent. Ces derniers sont lavés plu-

sieurs fois à l'éther de pétrole, puis les traces de solvant sont éliminées par évaporation sous vide. On obtient ainsi un produit liquide visqueux et moussant pour les acides laurique et caprylique, mais un solide blanc et très hygroscopique dans le cas de l'acide propionique; il s'agit là de l'anhydride interne de l'acide sulfopropionique déjà obtenu par KHARASCH en utilisant la pyridine comme catalyseur [14] ayant les indices suivants :

$$\begin{aligned} \text{I.S.} &= 820, \\ \text{S.} &= 23 \%, \\ \text{F.} &= 76-77^\circ. \end{aligned}$$

Le tableau XII donne les résultats obtenus dans les diverses conditions opératoires.

L'analyse des produits obtenus par la réaction du chlorure de sulfuryle sur les acides gras du tableau XII est faite suivant deux processus différents, selon qu'il s'agit de produits chlorés ou de produits à la fois chlorés et sulfonés.

1. — ANALYSE DES PRODUITS CHLORÉS

Les produits des essais n° 2, 4 et 8 sont étudiés afin de connaître le mode de liaison des atomes de chlore, c'est-à-dire sous forme de chlorure d'acide ou substitution dans la chaîne carbonnée.

a) Recherche des acides chlorés

Les méthodes utilisées pour connaître les isomères des acides chlorés sont exactement les mêmes que celles exposées dans le premier paragraphe.

On remarque facilement que, d'une part les chromatogrammes des esters méthyliques des acides chlorés obtenus à partir de l'acide caprylique, et d'autre part ceux des acides chlorés obtenus par réaction du chlorure de sulfuryle sur le même acide en présence de peroxyde, montrent qu'il y a très peu de différence entre les deux méthodes de travail. Dans le tableau XI sont consignées les valeurs finales de cette analyse.

b) Recherche du chlore sous forme de chlorure d'acide

Par les méthodes suivantes nous avons montré qu'il y a une quantité importante de chlore sous forme de chlorure d'acide.

α) Neutralisation et dosage du chlore

200 mg d'acide laurique chloré (essai n° 4, tableau XII) sont rapidement et soigneusement pesés dans un erlenmeyer de 100 ml et dissous dans 20 ml d'éthanol. La solution ainsi obtenue est neutralisée par une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium en présence de phénolphthaléine. Après évaporation de l'alcool la solution est acidifiée par l'acide nitrique. L'acide organique est soigneusement extrait trois fois à l'oxyde d'éthyle. La solution obtenue est séchée sur

TABLEAU XII. — Réaction du chlorure de sulfuryle sur les acides gras en présence d'U.V.

N°	ACIDE	MOL. ACIDE/MOL. SO ₂ Cl ₂	T°	TEMPS D'IRRADIATION	TEMPS D'ADDITION	PRODUIT OBTENU	% Cl	% S	I. A.
1	Acide propionique	1/1,38	55-60°	6 h.	2 h	Uniquement sulfoné	12-13	23	820
2	Acide caprylique	1/1,5	45-50°	6 h.	2 h	Uniquement chloré	19	—	365
3	Acide caprylique	1/2	45-50°	6 h.	2 h	Chloré = 30 %	21	—	332
4	Acide laurique	1/1,5	45°	6 h.	2 h	Sulfoné = 70 %	14,9	11	404
4	Acide laurique	1/4	45°	2 h.	2 h	Uniquement chloré	23	—	296
5	Acide laurique	1/4	45°	6 h.	2 h	Acide sulfoné = 70 %	25	10	294
6	Acide laurique	1/4	55-60°	6 h.	2 h	Acide sulfoné = 100 %	29	9	291
8	Acide palmitique	1/1,5	60-65°	6 h.	2 h	Acide sulfoné = 100 %	13,7	9,6	243
						Uniquement chloré		—	

sulfate de sodium et ensuite évaporé. On détermine le taux de chlore dans cet acide.

Cl % (calculé par rapport à l'acide de départ) : 10 %. Les eaux mères sont transvasées dans une fiole jaugée de 100 ml; sur un prélèvement de 20 ml, le chlore qui correspond donc au chlore sous forme chlorure d'acide, est dosé par une solution de nitrate d'argent, soit 6 % par rapport au poids d'acide de départ (40 % par rapport au chlore total fixé).

On obtient pour les acides caprylique et palmitique chlorés (essais n° 2 et 8 du tableau XII) respectivement 4 % et 7,5 % de chlore sous forme de chlorure d'acide (33 et 53 % par rapport au chlore total fixé).

β) Hydrolyse

Par hydrolyse du produit brut avec de l'eau distillée à l'ébullition pendant plusieurs heures, les résultats sont identiques aux précédents.

γ) Chromatographie en phase gazeuse

Par cette méthode nous avons non seulement constaté l'existence de chlorure d'acide, mais aussi déterminé la structure de la chaîne carbonée de ce chlorure d'acide.

On pèse 1 g de produit brut et on ajoute 10 ml de méthanol, les chlorures d'acides se transforment en esters méthyliques, tandis que les acides ne sont pas estérifiés à froid, l'excès de méthanol est évaporé. Les esters méthyliques et les acides non estérifiés sont alors dissous dans 100 ml d'oxyde d'éthyle et les acides libres sont éliminés par lavage avec une solution aqueuse à 2 % de carbonate de sodium.

Pour empêcher la formation d'émulsion, en pratique, on lave la solution étherée plusieurs fois en employant pour chaque lavage environ 10 ml de la solution alcaline.

Après lavage, séchage et évaporation du solvant, le résidu est étudié par chromatographie en phase gazeuse. La position des pics obtenus nous indique qu'il s'agit d'un mélange d'esters méthyliques de l'acide laurique et vraisemblablement d'acides α et β chlorés dont la proportion approximative est :

chlorure d'acide laurique 35 %,
chlorure d'acide α chloro laurique .. 43 %,
chlorure d'acide β chloro laurique .. 22 %.

D'où la composition des produits chlorés :
acides chlorés = 55 % acides chlorés = 65 %,
chlor. d'acides = 45 % acides non chlorés = 35 %.

2. — ANALYSE DES PRODUITS CHLORÉS ET SULFONÉS

Nous avons étudié spécialement les produits des essais n° 3 et 6 du tableau XII afin de :

1°) préciser la distribution des atomes de chlore sur la chaîne;

2°) déterminer la position du groupe sulfonique par rapport au groupe carboxylique.

a) Distribution des atomes de chlore sur la chaîne

L'étude analytique montre que la plus grande partie du chlore dans ces produits est fixée sur la chaîne, le reste étant sous forme de chlorure d'acide.

Les méthodes adoptées sont les mêmes que celles utilisées précédemment : saponification à froid et hydrolyse suivies de dosage de chlore dans les eaux mères, déhydrochloruration et coupure oxydante des acides non saturés obtenus.

En raison de la solubilité de l'acide sulfonique nous avons été obligés de modifier légèrement la méthode décrite page 10.

10 g d'acide laurique à la fois chloré et sulfoné sont dissous dans 200 ml de tertibutylate de potassium fraîchement préparé. Après 10 heures d'ébullition le produit deshalogéné est extrait trois fois par un mélange de 80 ml d'oxyde d'éthyle et de 20 ml d'éthanol.

La plus grande partie du solvant est évaporée sous vide, au moyen d'un évaporateur rotatif, à 50-60°. Nous avons obtenu un produit goudronneux rouge foncé, dont la viscosité augmente avec le temps. Il semble qu'il s'agisse là d'une polymérisation de produit non saturé.

Le reste de la solution est alors évaporé pour éliminer l'oxyde d'éthyle, puis oxydé en solution eau-éthanol par un courant d'ozone. L'ozonide ainsi obtenu est immédiatement détruit par l'eau oxygénée. Les acides produits par cette oxydation destructive sont extraits, méthylés et soumis à la chromatographie en phase gazeuse dans les conditions suivantes :

appareil : aérograph,
détecteur : catharomètre,
colonne : longueur 1,70 m, diamètre 4 mm,
diéthylèneglycol succinate sur chromosorb 60,80 mesh.
gaz vecteur : hydrogène 3 l/h,
température : 190 °C.

C'est un mélange de diacides supérieurs (C₅, C₆, C₂, C₃ et C₉) dans les proportions suivantes, accompagnés d'une quantité relativement faible de monoacides :

acide glutarique	15,5 %,
acide adipique	15,4 %,
acide pimélique	24,4 %,
acide subérique	25,2 %,
acide azélaïque	19,5 %.

La chromatographie de esters méthyliques des acides obtenus par oxydation destructive en employant le permanganate de potassium et le périodate de sodium, donne des résultats analogues.

De plus, la présence de ces diacides nous laisse penser que la substitution des atomes de chlore se fait au voisinage des groupements méthyle et carboxyliques situés eux, aux extrémités de la chaîne, car pour obtenir un acide comme l'acide azélaïque à partir de l'acide laurique dichloré, la distance minimum entre deux atomes de carbone substitués par le chlore est

9 atomes de carbone. Pour cela les substitutions doivent être faites en $\omega - 1$ et β ou γ .

b) Position du groupe sulfonique par rapport au groupe carboxylique

La détermination de la position du groupe sulfonique dans une molécule relativement compliquée n'a pas été facile. Nous avons tout d'abord tenté de remplacer les atomes de chlore par de l'hydrogène; pour cela nous avons essayé les méthodes suivantes.

α) Hydrogénation du produit non saturé obtenu par traitement au tert-butylate de potassium

4 g d'acide non saturé sont dissous dans 25 ml d'éthanol et hydrogénés en présence de palladium, selon la méthode usuelle à pression atmosphérique. On constate qu'après 12 heures d'agitation il n'y a eu aucune absorption d'hydrogène.

La solution, avec le catalyseur, est alors transvasée dans un autoclave. Après 48 heures, et sous pression d'hydrogène de 75 kg/cm², le produit séparé est toujours goudronneux avec un indice d'iode d'environ 150. Il n'y a pas eu hydrogénation.

β) Hydrogénation des acides alcools correspondants, par le mélange Iode-phosphore rouge

Pour cela nous avons préparé tout d'abord l'acide alcool correspondant de la façon suivante.

10 g d'acide sulfochlorolaurique sont dissous dans 150 ml de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 7 %. Après ébullition pendant 5 heures, refroidissement et acidification, l'acide alcool est extrait par un mélange de 80 ml d'oxyde d'éthyle et 20 ml d'éthanol, en saturant la phase aqueuse par du chlorure de sodium.

Pour la réduction de l'acide alcool ainsi obtenu nous avons utilisé la méthode de GILMAN [36].

Dans un ballon à fond rond de 100 ml surmonté d'un réfrigérant, on met 25 ml d'acide acétique cristallisable, 1,5 g de phosphore rouge et 500 mg d'iode. On laisse le mélange au repos pendant 20 minutes jusqu'à ce que tout l'iode ait réagi, puis on ajoute 2 gouttes d'eau et 5 g d'acide-alcool déjà préparé et porte à l'ébullition.

Mais nous avons observé que le groupe sulfonique était lui-même réduit en hydrogène sulfuré; l'opération n'aboutit donc pas au résultat cherché.

γ) Réduction catalytique du produit brut

L'hydrogénation catalytique du produit à la fois sulfoné et chloré en présence de nickel de Raney dans une solution alcaline eau-éthanol a donné un résultat assez satisfaisant.

On introduit 10 g de produit brut, obtenu par sulfonation d'acide laurique, dans 50 ml d'une solution eau-éthanol (1/1) contenant 7 g d'hydroxyde de sodium (un peu plus que la quantité nécessaire); on

ajoute environ 1 g de catalyseur préparé selon la méthode usuelle [37] et on procède à l'hydrogénation.

Après 3 jours le sel de sodium de l'acide ainsi réduit est isolé par précipitation de la solution aqueuse au moyen de l'éthanol. Ce sel est purifié plusieurs fois de cette façon; l'acide libéré contient encore du chlore et du soufre :

Cl = 6,6 %

S = 10 %

On procède alors, dans les mêmes conditions de solution, à une nouvelle hydrogénation sous 75 kg et à 50-75 °C pendant 48 heures. L'acide libéré ne contient plus de chlore.

Pour obtenir l'acide libre à partir de son sel de sodium nous avons utilisé la technique des échangeurs d'ions qui a l'avantage de conduire quantitativement à un produit propre.

Nous avons employé un échangeur cationique fort (LEWATIT S 100) et nous avons opéré de la façon suivante.

Avant une première utilisation on lave la résine plusieurs fois en faisant alterner des solutions acides et alcalines diluées (2 N). On termine le lavage avec une solution d'acide chlorhydrique, suivi de plusieurs traitements avec de l'eau distillée.

En général on dissout 2 g de sel de sodium de l'acide sulfocarboxylique (caprylique ou laurique) dans une très petite quantité d'eau (environ 5 ml) on ajoute alors 20 ml d'alcool méthylique à 95°.

Nous avons effectué l'échange d'ions de la solution ainsi préparée, selon deux techniques :

- 1) on agite le mélange de résine et la solution dans un flacon, puis on sépare la résine par une décantation suivie de plusieurs lavages;
- 2) on fait couler la solution peu à peu sur la résine placée dans une colonne, puis on lave celle-ci lorsque toute la solution est passée.

On récupère alors les acides ainsi libérés par évaporation du solvant au moyen d'un évaporateur rotatif (à 50-70°).

c) Dosage potentiométrique

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que l'acide α -sulfopalmitique donne une courbe avec deux paliers au cours du dosage potentiométrique. Nous avons appliqué cette méthode aux acides sulfonés bruts et également aux acides réduits par hydrogénation catalytique. Les résultats obtenus sont donnés par les figures 5 et 6.

Les courbes de dosage des acides bruts ne donnent qu'un seul palier (fig. 5), ce qui montre que les deux fonctions acides se neutralisent à peu près dans la même zone de pH; la force acide de la fonction acide carboxylique serait donc augmentée pour les acides chloro-sulfocarboxyliques; tandis que les mêmes acides après réduction donnent des courbes comportant



FIG. 5. — Titrage potentiométrique d'acide laurique à la fois chloré et sulfoné avant hydrogénation catalytique, par de l'hydroxyde de potassium en solution éthanolique.

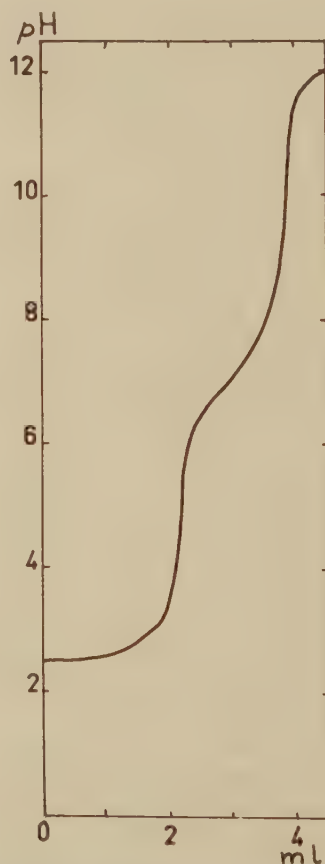


FIG. 6. — Titrage potentiométrique d'acide laurique à la fois chloré et sulfoné après hydrogénation catalytique, par de l'hydroxyde de potassium en solution éthanolique.

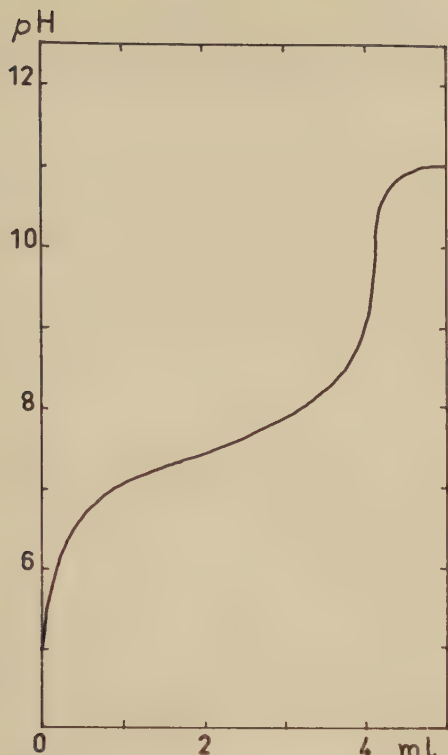


FIG. 7. — Titration potentiométrique d'acide laurique pur, par de l'hydroxyde de potassium en solution éthanolique.

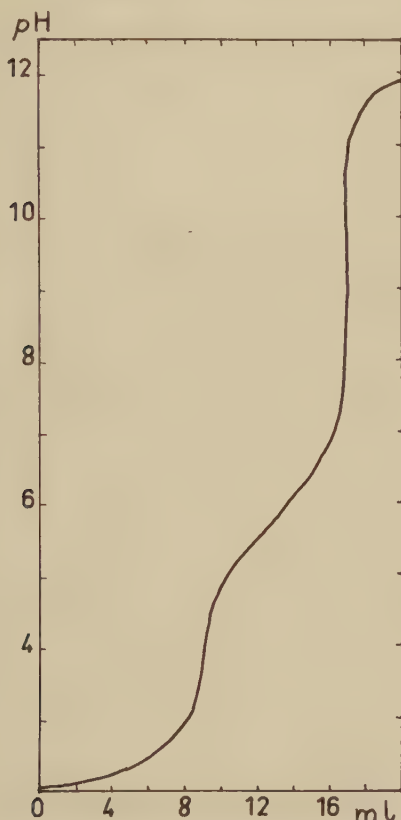


FIG. 8. — Titration potentiométrique de l'acide β -sulfopropionique en solution éthanolique.

deux paliers (fig. 6) bien nets, l'un correspondant au groupe acide sulfonique, l'autre au groupe acide carboxylique.

A titre de référence nous avons tracé les courbes de dosage potentiométrique des acides laurique (mono acide fig. 7) et β sulfopropionique (fig. 8) dans le même solvant (éthanol 80 %) et dans les mêmes conditions opératoires.

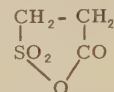
De ces résultats nous pouvons déduire que l'atome de carbone voisin du groupe carboxylique est substitué par un atome de chlore, ce qui provoque, par effet inductif, un accroissement de la force acide du -COOH et ne permet pas de distinguer les deux fonctions acides par dosage potentiométrique. Après élimination du chlore par réduction, la courbe de neutralisation donne deux paliers distincts; le groupe acide sulfonique n'est donc certainement pas en position α mais peut-être en β .

d) Spectrographie I. R.

L'étude de la spectrographie infrarouge de nos acides sulfonés libres ainsi que celle de leur sel de sodium et de l'anhydride interne sulfopropionique a permis de préciser la structure des acides β -sulfo-carboxyliques.

α) Spectrographie I. R. d'anhydride sulfopropionique (fig. 9) produit solide blanc s'hydrolysant facilement en présence de l'humidité de l'air révèle :

- 1) la forme cyclique de ce produit par apparition d'une bande —CO— d'anhydride cyclique à 1265 cm^{-1} , c'est-à-dire la formule



- 2) l'influence du groupe sulfonique (en position β) sur le groupement carbonyle. On observe une bande à 1750 cm^{-1} correspondant au déplacement du groupe carbonyle.

β) Le spectrogramme de l'acide β -sulfopropionique libre (fig. 10) obtenu par hydrolyse de l'anhydride correspondant, donne une bande d'absorption de —CO— déplacée à 1720 cm^{-1} influencée par le groupement sulfonique en β ; à côté il existe aussi la bande normale de CO de groupement acide libre à 1700 cm^{-1} .

γ) Les acides caprylique et laurique (fig. 11 et 12) à la fois chlorés et sulfonés après hydrogénation, donnent les mêmes bandes d'absorption que l'acide β -sulfopropionique; c'est-à-dire —CO— déplacé à 1720 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} du groupement carboxylique libre.

Par l'étude de la spectrographie I. R. des différents produits, on peut déduire les résultats suivants :

- 1) le produit obtenu par la réaction photochimique du chlorure de sulfuryle et acide propionique, a une structure cyclique;

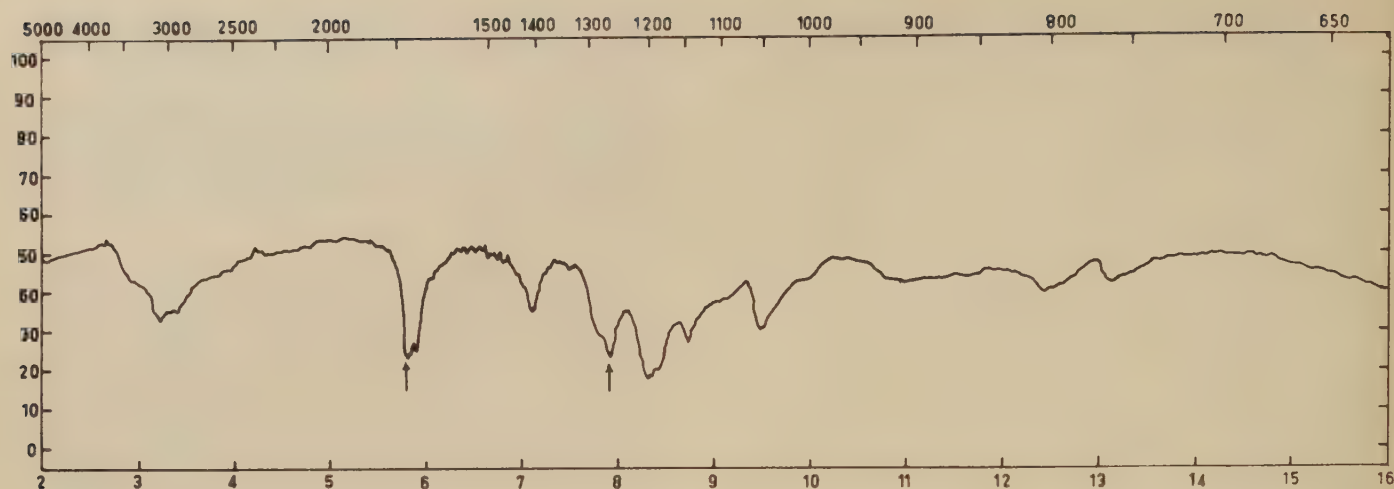


FIG. 9. — Spectre I.R. de l'anhydride sulfopropionique.

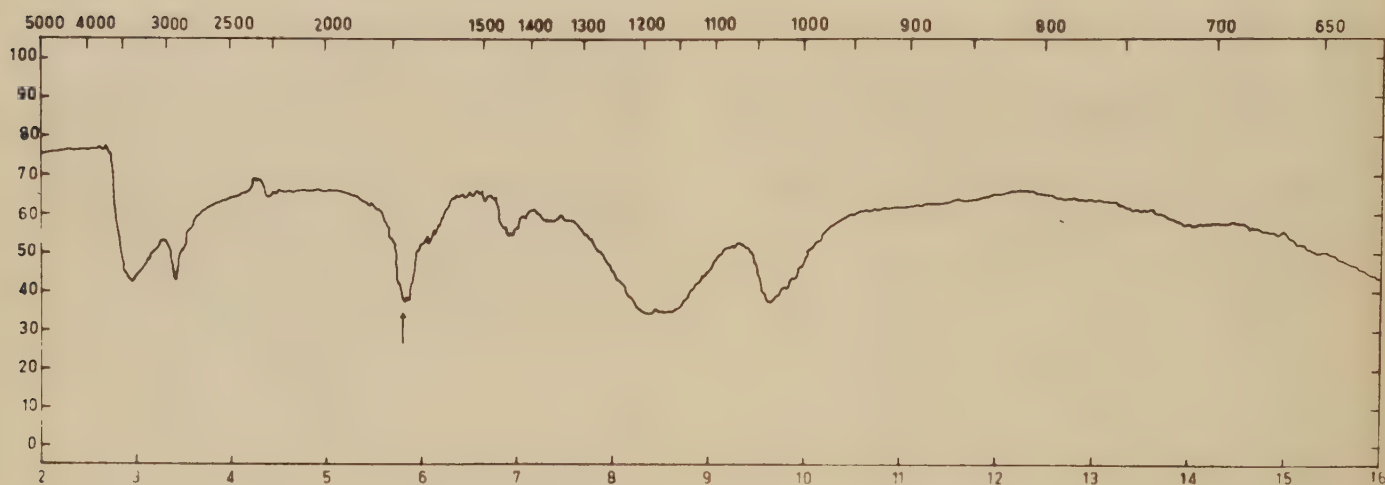


FIG. 10. — Spectre I.R. de l'acide β -sulfopropionique.

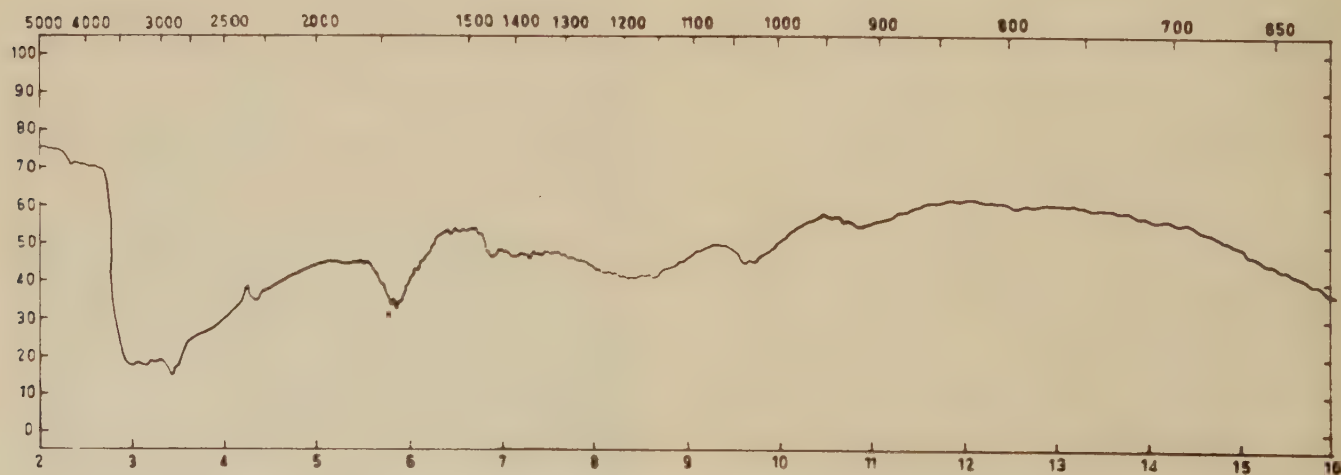


FIG. 11. — Spectre I.R. de l'acide caprylique à la fois chloré et sulfoné, obtenu par réaction photochimique après hydrogénation catalytique.

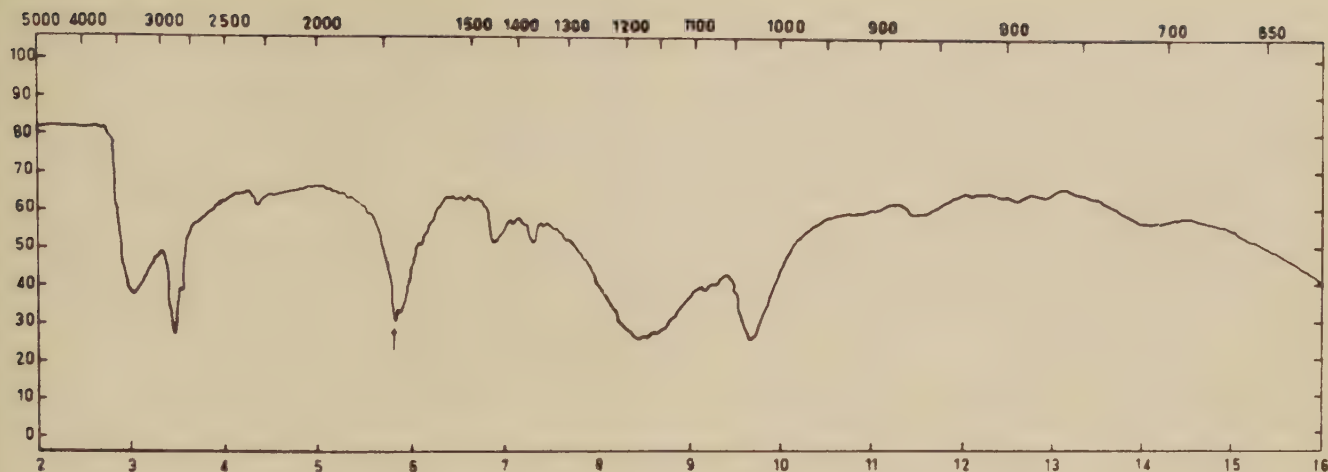


FIG. 12. — Spectre I.R. de l'acide laurique à la fois chloré et sulfoné, obtenu par réaction photochimique après hydrogénation catalytique.

2) en comparant les spectres des différents acides sulfonés avec celui de l'acide β -sulfopropionique, on constate que le groupe sulfonique dans tous les produits est toujours en position β par rapport au groupement carboxyle.

3. — CONCLUSION

La réaction photochimique du chlorure de sulfuryle sur les acides gras conduit à différents produits, selon les conditions opératoires et la nature de l'acide mis en réaction.

1) L'acide propionique donne l'anhydride cyclique sulfopropionique.

2) Les acides supérieurs conduisent à la formation des acides chlorés dont le nombre d'isomères diminue avec l'allongement de la chaîne carbonée. Une partie importante de la fonction carboxyle dans ce produit est transformée en chlorure d'acide.

Dans les mêmes conditions opératoires, si la proportion de chlorure de sulfuryle est augmentée, on obtient un acide à la fois chloré et sulfoné. Le sel de sodium de ce produit est très soluble dans l'eau et a des propriétés moussantes. Les résultats d'analyse montrent :

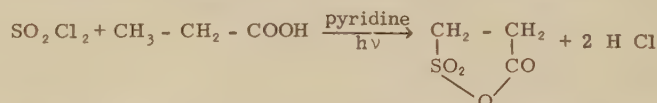
1) que la distribution du chlore sur la chaîne s'est faite en position α du carboxyle et au voisinage du groupement méthyle;

2) que la substitution du groupe sulfonique se fait sur le carbone β .

Le tableau XIII résume les résultats de ce travail.

III. — ACTION DU CHLORURE DE SULFURYLE SUR LES ACIDES GRAS SATURÉS EN PRESENCE DE PYRIDINE

Comme nous l'avons déjà indiqué dans l'introduction KHARASCH a obtenu des anhydrides internes par réaction des acides propionique et isobutyrique avec le chlorure de sulfuryle en présence de pyridine sous irradiation d'une lampe ordinaire de 200-300 Watts.



Mais l'action du chlorure de sulfuryle sur les acides supérieurs dans les mêmes conditions n'a jamais été étudiée d'une manière précise, en particulier la nature des produits réactionnels n'a pas été examinée.

Nous avons repris ce travail à propos des acides caprylique et laurique pour déterminer les conditions les plus favorables pour la sulfonation et, surtout pour connaître la structure des produits finals de la réaction.

La recherche effectuée d'une manière assez analogue à celle du chapitre précédent, nous montre que la structure des produits obtenus en présence de pyridine comme catalyseur est la même que pour la réaction photochimique, ce qui nous permet pour éviter des répétitions, de limiter ce chapitre simplement aux résultats expérimentaux.

On remarque dans le tableau XIV que l'on peut améliorer le pourcentage des produits sulfonés en combinant la pyridine (catalyseur) et l'irradiation ultraviolette.

TABLEAU XIII. — Action du chlorure de sulfuryle sur les acides aliphatiques saturés en présence d'irradiation U. V.
Les produits réactionnels

N°	ACIDE	mol. ac./ mol SO ₂ Cl ₂	PRODUIT OBTENU	% ACIDE CHLORÉ	ISOMÈRES	%	% CHLORURE D'ACIDE	NATURE DU CHLORURE D'ACIDE
1	Propionique	1/1,38	anhydride sulfopropionique acides chlorés	53,5	ac. α chlorocaprylique ac. β chlorocaprylique ac. γ chlorocaprylique ac. δ chlorocaprylique même constituants que l'essai n° 2	10	19	
2	Caprylique	1/1,5				19		
3	Caprylique	1/2	acides chlorés = 30 %	24				
			acide à la fois chloré et sulfoné = 70 %	47				
4	Laurique	1/1,5	acide chloré	55	ac. α chlorolaurique ac. β chlorolaurique	— 53 25	— 35	chlorure d'acide laurique : 35 % chlorure d'acide α chlorolauri- que : 43 %
5	Laurique	1/4	acide à la fois chloré et sulfoné	47	ac. α chloropalmitique	22	—	chlorure d'acide β chlorolauri- que : 22 %
6	Palmitique	1/1,5	acides chlorés		ac. β chloropalmitique ac. γ chlorolaurique	86 14	55	

Les acides à la fois chlorés et sulfonés possèdent la structure suivante :

- un atome de chlore en α ;
- un groupe sulfonique en β ;
- un deuxième atome de chlore sur toute la longueur de la chaîne sans avoir une place privilégiée.

TABLEAU XIV

N°	ACIDE	$\frac{\text{mol. acide}}{\text{mol. SO}_2 \text{ Cl}_2}$	CATALYSEUR	% PRODUIT A LA FOIS SULFONÉ ET CHLORÉ
1	Caprylique	1/1,5	8 gouttes de pyridine + 1 lampe ordinaire de 100 W.	30 %
2	Caprylique	1/1,5	1 source d'U. V. de 50 W.	—
3	Laurique	1/1,38	8 gouttes de pyridine + 1 source d'U. V. de 50 W.	40 %
4	Laurique	1/1,5	1 source d'U. V. de 50 W.	—
5	Laurique	1/2	8 gouttes de pyridine + 1 source d'U. V. de 50 W.	75 %
6	Laurique	1/4	8 gouttes de pyridine + 1 source d'U. V. de 50 W.	100 %

On obtient un mélange d'acides chlorés et à la fois chlorés et sulfonés, que l'on sépare par l'éther de pétrole. Le produit à la fois chloré et sulfoné possède une structure assez compliquée correspondant à la structure de l'acide α chloro- β sulfonique, tandis que la fraction chlorée est un mélange d'isomères d'acides chlorés.

Il semble que dans les conditions où nous avons opéré il y ait d'abord substitution du chlore et ensuite fixation du groupe sulfonique, car jamais nous n'avons pu empêcher la substitution du chlore préalablement à celle du groupement sulfonique.

En pratique, le chlorure de sulfuryle est ajouté au mélange acide et pyridine, chauffé préalablement à la température désirée, puis irradié en cas de nécessité par une lampe ordinaire de 200 Watts ou une source d'U. V. (50 W.).

Pour améliorer la formation de la substance sulfonée il est nécessaire d'irradier le milieu réactionnel. En augmentant l'intensité d'irradiation par des lampes de différentes puissances on accélère la réaction qui s'accompagne alors d'un dégagement du mélange acide chlorhydrique et anhydrique sulfureux et dont le rendement s'accroît. Il est à remarquer que la réaction est plus lente avec les acides à chaîne plus longue.

L'étude analytique des produits finals donne des résultats analogues à ceux mentionnés dans les deux premiers chapitres.

On obtient un mélange d'acides α , β , γ et δ chloro-caprylique, pour la partie acide chloré, dans les proportions indiquées au tableau XV. En ce qui concerne les produits, porteurs de groupements sulfoniques, nous avons observé, comme dans le chapitre II, que cette substitution n'est pas faite sur le carbone α .

On peut vraisemblablement envisager la structure d'acide β -sulfocarboxylique, par apparition d'une ban-

de à 1720 cm^{-1} obtenue par spectrographie infrarouge de l'acide caprylique à la fois chloré et sulfoné après hydrogénation catalytique (c'est la même bande trouvée dans le spectrogramme de l'acide β -sulfopropionique).

TABLEAU XV. — *Produits chlorés obtenus par réaction du chlorure de sulfuryle sur l'acide caprylique en présence de pyridine comme catalyseur*

ACIDE	% D'ACIDE CHLORÉ	ISOMÈRES	%
Acide caprylique	44,5	acide α -chloro caprylique	13,5
		acide β -chloro caprylique	18
		acide γ -chloro caprylique	19
		acide δ -chloro caprylique	49,5

Les méthodes analytiques utilisées sont identiques à celles décrites aux chapitres I et II; c'est-à-dire chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques des acides chlorés (tableau XV), hydrogénation catalytique en milieu alcalin des acides à la fois chlorés et sulfonés, puis dosage potentiométrique et spectrographie infrarouge des acides réduits.

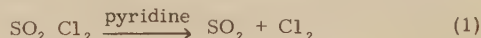
D'autre part, la technique de la distillation moléculaire est utilisée pour le produit à la fois chloré et sulfoné. Les fractions obtenues ayant été analysées se sont révélées à peu près identiques.

De même, par cristallisation fractionnée d'acide laurique chloré les différents produits séparés présentent des propriétés analogues.

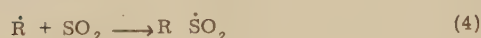
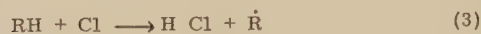
On peut donc conclure que par distillation moléculaire et par cristallisation fractionnée on ne sépare pratiquement pas les divers composés.

Mécanisme

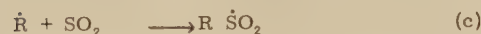
Le mécanisme de la réaction indiqué par KHARASCH est un processus radicalaire; ainsi le chlorure de sulfuryle se décompose en présence de pyridine



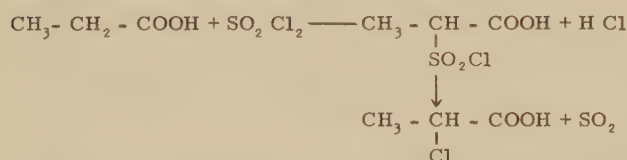
et puis sous l'influence de l'énergie d'irradiation les molécules de décomposition donnent les radicaux libres qui peuvent alors initier une suite de réactions de chloruration et de sulfonation



Le radical organique formé au troisième stade de la réaction peut subir en solution les changements suivants



Energétiquement la réaction (c) exige le minimum d'énergie d'activation (puisque aucune liaison n'est rompue) et cette réaction devrait être la plus facile. Pour cette raison KHARASCH pense que l'action du chlorure de sulfuryle sur l'acide propionique produit un acide α -sulfochloropropionique qui ne peut pas se stabiliser par formation d'anhydride interne; il se décompose immédiatement par formation de l'acide α -chloropropionique et anhydride sulfureux.



Mais les études récentes de STIRTON et ses collaborateurs montrent que les acides α -sulfoniques ainsi que leurs chlorures d'acides sont des corps très stables.

D'autre part nos résultats expérimentaux montrent toujours la formation d'acides chlorés suivie de la sulfonation du produit déjà chloré.

Comme nous l'avons déjà déduit au chapitre précédent, les acides chlorés sont obtenus par fixation directe des atomes de chlore sur la chaîne carbonée. Aussi nous pouvons envisager que toutes les explications et nos suppositions quant au mécanisme de chloruration et sulfonation des acides gras par réaction photochimique de chlorure de sulfuryle, sont valables dans le cas de cette réaction en présence de pyridine.

Partie expérimentale

La technique opératoire de la réaction du chlorure de sulfuryle sur les acides caprylique et laurique en présence de pyridine, ainsi que l'analyse des produits réactionnels, sont exactement les mêmes que celles adoptées au paragraphe II. La seule différence étant l'addition de quelques gouttes de pyridine, comme catalyseur. Le tableau XVI qui est un résumé des conditions opératoires indique en même temps la nature des produits obtenus.

En comparant les résultats donnés par le tableau XVI on remarque que :

1) la pyridine catalyse la réaction de substitution des atomes d'hydrogène de la chaîne carbonée par les atomes de chlore, puis la substitution du groupe sulfonique (essais n° I, II et III);

2) en augmentant l'intensité d'irradiation, le pourcentage de produit sulfonique s'accroît (essais n° II et III);

3) pour élever le rendement en acide sulfonique il suffit d'augmenter la quantité relative de chlorure de sulfuryle (essais n° III, IV et V).

1. — ANALYSE

L'analyse des produits obtenus à partir de l'essai n° I, tableau XVI, indique qu'ils sont identiques à ceux obtenus précédemment avec l'acide caprylique en présence d'U.V. (paragraphe II).

A) Partie chlorée : l'étude par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions déjà décrites donne les résultats indiqués au tableau XV.

B) La fraction à la fois sulfonée et chlorée est étudiée par dosage potentiométrique :

a) de l'acide brut;

b) de cet acide réduit après hydrogénation catalytique (méthode décrite p. 16).

De même la spectrographie I.R. de ce dernier conduit à des résultats identiques à ceux obtenus dans le chapitre précédent.

On en déduit que la substitution du groupe sulfonique est faite sur le carbone en β et que le carbone α est substitué par un chlore.

2. — CONCLUSION

On peut conclure brièvement par les résultats ci-dessous obtenus par la réaction du chlorure de sulfuryle sur les acides gras à longues chaînes en présence de pyridine comme catalyseur (tableau XVII).

1) La réaction catalysée par de la pyridine seulement produit des acides chlorés accompagnés de très peu d'acide sulfoné.

2) L'action combinée de la pyridine et d'ultra-violet donne la quantité maximale de produit sulfoné.

TABLEAU XVI. — Réaction du chlorure de sulfuryle sur les acides gras pendant 6 heures en présence de 8 gouttes de pyridine comme catalyseur

N°	$\frac{\text{mol. acide}}{\text{mol. SO}_2 \text{ Cl}_2}$	ACIDE	INTENSITÉ LUMINEUSE	T°	PRODUIT OBTENU	% Cl	% S
1	1/1,5	caprylique	1 lampe ordinaire de 100 W.	65-67	acide à la fois chloré et sulfoné : 30 % acide chloré : 70 %	19,4	11
2	1/1,38	laurique	1 lampe ordinaire de 50 W.	50-70	acide peu sulfoné	13,4	trace
3	1/1,38	laurique	1 source d'U.V. de 50 W. et 1 lampe ordinaire de 200 W.	55-60	acide à la fois chloré et sulfoné : 40 %	15	10
4	1/2	laurique	1 source d'U.V. de 50 W. et 1 lampe ordinaire de 200 W.	55-60	acide non sulfoné : 60 % acide à la fois chloré et sulfoné : 75 %	15	8
5	1/4	laurique	1 source d'U.V. de 50 W. et 1 lampe ordinaire de 200 W.	55-60	acide non sulfoné : 25 % acide à la fois chloré et sulfoné : 100 %	24	8

NOTES 1. — Les essais n° 1 et 2 sont effectués dans des ballons Pyrex, tandis qu'un ballon en quartz est utilisé pour les suivants.
2. — Les dosages de soufre et de chlore dans le produit d'essais n° 2 et 3 sont faits sur produit déjà hydrolysé.

TABLEAU XVII. — Action du chlorure de sulfuryle sur les acides gras saturés en présence de 8 gouttes de pyridine comme catalyseur

N°	$\frac{\text{mol. acide}}{\text{mol. SO}_2 \text{ Cl}_2}$	ACIDE	INTENSITÉ LUMINEUSE	PRODUIT OBTENU	NATURE
1	1/1,5	caprylique	1 lampe ordinaire de 100 W.	acide à la fois chloré et sulfoné : 30 % acide chloré : 70 %	ac. α -chloro β -sulfonique ac. α -chlorocaprylique : 13,5 % ac. β -chlorocaprylique : 18 % ac. γ -chlorocaprylique : 19 % ac. δ -chlorocaprylique : 49,5 %
2	1/1,38	laurique	1 lampe ordinaire de 50 W.	acides chlorés	
3	1/1,38	laurique	1 source d'U.V. de 50 W. et 1 lampe ordinaire de 200 W.	acide à la fois chloré et sulfoné : 40 % acide non sulfoné : 60 %	
4	1/2	laurique	1 source d'U.V. de 50 W. et 1 lampe ordinaire de 200 W.	acide à la fois chloré et sulfoné : 75 % acide non sulfoné : 25 %	
5	1/4	laurique	1 source d'U.V. de 50 W. et 1 lampe ordinaire de 200 W.	acide à la fois chloré et sulfoné : 100 %	

Quant à l'analyse et à la précision de la structure des molécules des produits réactionnels, on a les mêmes substances que celles obtenues au chapitre précédent.

1. Le mélange des acides α , β , γ et δ chlorés avec une quantité importante de l'acide non attaqué pour les parties solubles dans l'éther de pétrole.

2. Un acide α -chloro β -sulfonique pour les produits à la fois chlorés et sulfonés.

CONCLUSION GENERALE

De ce travail consacré à l'étude de la réaction du chlorure de sulfuryle sur les acides gras à longue chaîne, en présence de différents catalyseurs nous pourrions tirer les conclusions suivantes.

A) Le chlorure de sulfuryle ne peut réagir sur les acides gras qu'en présence de divers catalyseurs. Quelles que soient les conditions de travail, et l'emploi de différents catalyseurs, le mécanisme de la réaction est radicalaire.

1) Le peroxyde de benzoyle catalyse la réaction de substitution des atomes d'hydrogène de la chaîne carbonée par le chlore, mais c'est seulement en présence d'un grand excès de réactif que la substitution par le groupe sulfonique se produit.

2) La réaction photochimique permet d'abord la chloruration ensuite la sulfonation des acides déjà chlorés, et aussi la formation de chlorure d'acide.

3) La pyridine catalyse la réaction d'une manière assez analogue à la précédente. Elle provoque la chloruration des acides gras en différentes positions avec la formation de très peu de produit sulfoné.

4) Il semble que l'irradiation U.V. du mélange pyridine acides gras facilite la substitution de la chaîne carbonée par les groupements sulfoniques (cf. tableau XIV).

Dans toutes les conditions on remarque que plus le poids moléculaire de l'acide est élevé, plus la réaction est lente et plus la substitution se fait difficilement.

Par ailleurs à cause de l'inertie considérable des molécules des acides gras saturés et de l'encombrement stérique dû à l'existence d'une longue chaîne d'une part et la grosseur des radicaux libres de groupements sulfoniques d'autre part, on substitue difficilement la chaîne carbonée par ce dernier radical; tandis que les radicaux chlore comparativement petits par rapport au groupement sulfonique, sont facilement formés dans le milieu réactionnel. On en déduit alors qu'ils sont très mobiles et attaquent facilement la chaîne carbonée. Et en raison de cette mobilité les

atomes d'hydrogène de l'acide gras se substituent d'abord par le chlore et ensuite par le groupement sulfonique; mais jamais par le groupe sulfonique seul.

B) L'étude analytique des divers produits réactionnels fournit les résultats suivants.

1) Par l'analyse des fractions chlorées on remarque que :

a) la substitution du chlore se fait sur la chaîne en différentes positions (α , β , γ ou δ) pour former un mélange d'isomères quel que soit le catalyseur utilisé (peroxyde de benzoyle, rayonnement U.V. ou pyridine);

b) le nombre des isomères diminue avec l'allongement de la chaîne carbonée (acide caprylique 4, laurique 3 et palmitique 2). Ce fait se justifierait par la longueur de la chaîne et le poids moléculaire de l'acide mis en réaction;

c) la réaction photochimique permet la transformation du groupe carboxyle en chlorure d'acide par le chlorure de sulfuryle.

2) La réaction photochimique du chlorure de sulfuryle sur l'acide propionique engendre l'anhydride cyclique de l'acide sulfopropionique.

3) L'étude structurale de l'acide à la fois chloré et sulfoné indique que ce produit est identique qu'il soit obtenu par réaction photochimique, ou par réaction catalysée par la pyridine.

a) la substitution du chlore dans le produit à la fois chloré et sulfoné se fait sur toute la longueur de la chaîne, mais surtout au voisinage du groupe carboxyle (spécialement en α).

b) à propos du groupement sulfonique. L'analogie des spectres I.R. des acides sulfochlorés, après hydrogénation catalytique d'une part, d'autre part la substitution du carbone α par le chlore, permettent de penser à une substitution en position β .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] GARNER W. — *Ber.*, 1901, **34**, 4046.
- [2] SMITH P. et DEN HERTOOG H. — *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 1958, **77**, 73.
- [3] MARKOWNIKOFF W. — *Ann. Chem., Dtsch.*, 1870, **153**, 241.
- [4] WOLFFENSTEIN R. et ROLLE J. — *Ber.*, 1908, **41**, 733.
- [5] KHARASCH M., ERBERT H. et BROWN C. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 925.
- [6] SAVARY P. et DESNUELLE P. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1952, 213.
- [7] LEVENE P., MORI T. et MIKESKA L. — *J. Biol. Chem.*, 1927, **75**, 337.
- [8] STRECKER A. — *Ann. Chem., Dtsch.*, 1868, **148**, 90.
- [9] REED R. et TARTAR H. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **75**, 570.

- [10] STIRTON A., WEIL J., STAWITZKE A. et JAMES S. — *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1952, **22**, 198.
- [11] WEIL J., BISTLINE R. et STIRTON A. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 4859.
- [12] WEIL J., STIRTON A., BISTLINE R. et AULT W. — *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1960, **37**, 679.
- [13] BOYNTON H., LEWIS E. et WATSON A. — *Industr. Engng Chem. U.S.A.*, 1959, **51**, 267.
- [14] KHARASCH M., CHAO T., ERBERT H. et BROWN C. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2393.
- [15] PAQUOT C. et BOUQUET F. — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 1946, **223**, 481.
- [16] BEILSTEIN F. — *Ber.*, 1872, **5**, 620.
- [17] FEIGL F. et LENZER A. — *Mikrochim. Acta, Autr.*, 1932, **1**, 129.
- [18] ELEK A. et HILL D. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 3479.
- [19] PREVOST C. — *Leçons de Chimie Organique S.E.D. E.S.*, 1949, 1048.
- [20] FIESER L. et NOVELLO F. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 806.
- [21] PLATTNER A. et PFAU A. — *Helv. Chim. Acta*, 1937, **20**, 1474.
- [22] VAN ATTA G., HOUSTON D. et DIETRICH W. — *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 1947, **24**, 149 et 210.
- [23] BEEL E. et TEETER M. — *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1950, **27**, 102.
- [24] NAUDET M. et DESNUELLE P. — *Bull. Soc. Chim., Fr.*, 1955, 563.
- [25] *Organic Syntheses*, 1947, **37**, 29.
- [27] NAUDET M. et PASERO J. — *Rev. Franç. Corps Gras*, 1960, **7**, 189.
- [28] PASERO J., CHOUTEAU J. et NAUDET M. — *Bull. Soc. Chim., Fr.*, 1960, 1717.
- [29] NAUDET M. et PASERO J. — *Fette Seifen Amstrich. mittel, Dtsch.*, 1960, **62**, 1110.
- [30] LEMIEUX R. et RUDLOFF E. — *Canad. J. Chem.*, 1955, **33**, 1701.
- [31] JONES E. et STOLP J. — *J. Amer. Oil Chem.*, 1958, **35**, 71.
- [32] KHARASCH M. et TANEER A. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3089.
- [33] KLINGEMANN F. — *Ann. Chem., Dtsch.*, 1893, **275**, 84.
- [34] KOHN M. et SCHMIDT A. — *Monatsh. Chem., Osterr.*, 1907, **28**, 1056.
- [35] ANDRES L. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1896, **16**, 1143.
- [36] *Organic Syntheses Collective. Volume 1.* — Trad. Franc. MASSON, 1934, 40.
- [37] *Organic Syntheses Collective. Volume 3*, 181.

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Dépôt légal n° 121 — 1964

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Chromatographie en phase gazeuse

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 septembre 1964

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

MARC ZAMANSKY

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE

